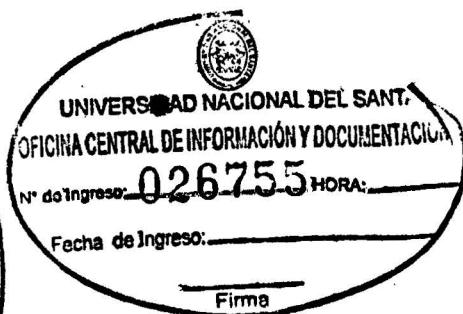




UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SANTA



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SANTA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA ACADÉMICO PROFESIONAL DE
INGENIERÍA EN ENERGÍA**



**“EVALUACIÓN DE LA GASIFICACIÓN DE BIOMASA
EN GASIFICADORES DOWNDRAFT APLICANDO LA
CONDICIÓN DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO”**

**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERO EN ENERGÍA**

AUTOR :

Bach. MENDIBURU ZEVALLOS, Andrés Armando

ASESOR :

Lic. RISCO FRANCO, Francisco Javier

**NUEVO CHIMBOTE - PERÚ
2014**

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SANTA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA ACADÉMICO PROFESIONAL DE INGENIERÍA EN ENERGÍA

ACTA DE CONFORMIDAD DEL ASESOR

El presente informa ha sido realizado y desarrollado en cumplimiento del objetivo propuesto y reúne las condiciones formales y metodológicas, estando encuadrado dentro de las áreas y líneas de investigación conforme al reglamento general para obtener el grado académico de Ingeniero en Energía en la Universidad Nacional del Santa.

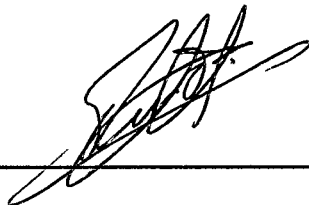
INFORME DE TESIS PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO EN ENERGÍA

TITULO:

**EVALUACIÓN DE LA GASIFICACIÓN DE BIOMASA EN
GASIFICADORES DOWNDRAFT APLICANDO LA CONDICIÓN DE
EQUILIBRIO TERMODINÁMICO**

AUTOR:

Bach. Andrés Armando Mendiburu Zevallos



Lic. Francisco Javier Risco Franco

ASESOR

NUEVO CHIMBOTE, ENERO 2014

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SANTA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA ACADÉMICO PROFESIONAL DE INGENIERÍA EN ENERGÍA

ACTA DE CONFORMIDAD

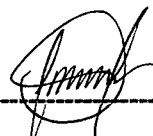
Los jurados evaluadores designados mediante Resolución Decanatural N° 016-14-UNS-CFI, de la Escuela Académica Profesional de Ingeniería en Energía, encargados de evaluar la sustentación del informe de Tesis presentado por el alumno Mendiburu Zevallos Andrés Armando titulado “Evaluación de la gasificación de biomasa en gasificadores downdraft aplicando la condición de equilibrio termodinámico”.

Luego de revisar el mencionado informe se decidió su aprobación por unanimidad, sin ninguna observación.

Por lo cual se emite la presente y se firma en señal de conformidad.



Mg. Robert Guevara Chinchayán
Presidente



Dr. Edgar Paz Pérez
Secretario



Lic. Francisco Javier Risco Franco
Integrante



Mg. Roberto Chucuya Huallpachoque
Accesitario

NUEVO CHIMBOTE, ENERO 2014

**A las personas que formaron parte en mi
formación como persona y como profesional
les dedico este trabajo que constituye la
conclusión de esta etapa de estudios y
aprendizaje.**

AGRADECIMIENTOS

En la realización de este trabajo de tesis, fue necesaria la ayuda de familiares, profesores y amigos. Agradezco especialmente a mi asesor el Prof. Francisco Risco Franco por las orientaciones, y a mi amigo Germán Chumpitáz por la ayuda brindada.

Andrés Mendiburu Zevallos.

Índice

Nomenclatura

Índice de Figuras

Índice de Tablas

RESUMEN

ABSTRACT

1. INTRODUCCIÓN 13

PARTE I: MARCO TEÓRICO

2. EL PROCESO DE GASIFICACIÓN 17

2.1. Descripción del proceso de gasificación 17

2.2. Clasificación de los gasificadores 20

2.3. Gasificadores downdraft 22

2.4. Aplicaciones del gas de síntesis 23

PARTE II: MATERIALES Y MÉTODOS

3. CARACTERIZACIÓN DEL COMBUSTIBLE Y DE LAS ESPECIES QUÍMICAS 26

3.1. Caracterización del Combustible 27

3.2. Propiedades Termodinámicas de las Especies Químicas Involucradas 30

4. TERMODINÁMICA DE EQUILIBRIO APLICADA AL PROCESO DE GASIFICACIÓN 32

4.1. La Reacción Global de Gasificación 32

4.2. Aplicación de las Leyes de Conservación de la Masa y de la Energía 34

4.3. Aplicación de la Condición de Equilibrio Termodinámico 35

4.4. Modelos de Cuasi – Equilibrio y Modelos Semi - Empíricos 40

4.5. Formulación de los Modelos para Simular Gasificadores Downdraft 42

4.6. Definición de Otros Parámetros Necesarios 43

5. MÉTODOS NUMÉRICOS Y RUTINAS DE SOLUCIÓN 45

5.1. El Método de Newton – Raphson 45

5.2. Rutinas de Solución Aplicadas al Caso de Gasificadores Downdraft 48

PARTE III: RESULTADOS, DICUSIONES, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6. RESULTADOS Y DISCUSIONES 53

6.1. Validación de los Modelos 53

6.2. Caso de Estudio: Gasificación de Madera y Glicerol 58

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 65

7.1. Conclusiones 65

7.2. Recomendaciones 66

Anexo 67

Referencias Bibliográficas 70

Nomenclatura

A	Cenizas porcentaje en peso
AC	Razón aire combustible, kg-aire/kg-comb
C	Carbono porcentaje en peso
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
CH_4	Metano
C_p	Calor específico a presión constante, kJ/mol.K
ER	Razón de equivalencia
H	Hidrógeno monoatómico porcentaje en peso
H_2	Hidrogeno
H_2O	Agua
HHV	Poder calorífico superior, MJ/kg para biomasa y MJ/Nm ³ para syngas
\bar{g}_T^0	Energía libre de Gibbs específica, a presión estándar, kJ/mol
\bar{h}	Entalpía específica, kJ/mol
$\bar{h}_{f,-298}^0$	Entalpía específica de formación, kJ/mol
K_p	Constante de equilibrio
LHV	Poder calorífico inferior, MJ/Nm ³
MC	Contenido de humedad porcentaje en peso
M_i	Peso molecular de la especie "i", g/mol
N	Nitrógeno monoatómico porcentaje en peso
N_2	Nitrógeno
n_i	Número de moles de especie "i"
n_{Tot}	Número total de moles del gas de síntesis
O	Oxígeno monoatómico porcentaje en peso
O_2	Oxígeno
P	Presión, kPa
P_0	Presión estándar, kPa
R	Constante universal de los gases ideales, kJ/mol.K
S	Azufre porcentaje en peso
SiO_2	Sílice
SO_2	Dióxido de azufre

T	Temperatura, °C para presentación de resultados y K para cálculos
ν	Coefficiente estequiométrico
V	Volumen, m ³
x_j	Número de moles de la especie j con respecto de la biomasa
y_i	Fracción molar de la especie "i".

Letras Griegas

λ	Razón de nitrógeno a oxígeno en el agente, mol-N ₂ /mol-O ₂
$\Delta\bar{G}_r^0$	Variación de la energía libre de formación de Gibbs, kJ/mol

Subíndices

daf	Base seca y libre de cenizas
fs	Combustible
ga	Agente de la gasificación
p	Productos
r	Reactivos

Índice de Figuras

Figura 2.1.	Tipos de gasificadores según la forma de contacto.	21
Figura 2.2.	Tipos de gasificadores downdraft: (a) Gasificadores downdraft de Imbert; (b) Gasificadores downdraft estratificados.	22
Figura 5.1.	Esquema general de la rutina de solución RS1.	50
Figura 5.2.	Esquema general de la rutina de solución RS2	51
Figura 6.1.	Gasificación en reactor downdraft de una mezcla de madera y glicerol al 80% y 20% en peso respectivamente, utilizando oxígeno puro como agente de gasificación. Resultados de la composición del gas de síntesis y del poder calorífico.	59
Figura 6.2.	Gasificación en reactor downdraft de una mezcla de madera y glicerol al 80% y 20% en peso respectivamente, utilizando una mezcla de 60% de oxígeno y 40% de nitrógeno como agente de gasificación. Resultados de la composición del gas de síntesis y del poder calorífico.	60
Figura 6.3.	Gasificación en reactor downdraft de una mezcla de madera y glicerol al 80% y 20% en peso respectivamente, utilizando una mezcla de 21% de oxígeno y 79% de nitrógeno como agente de gasificación. Resultados de la composición del gas de síntesis y del poder calorífico.	61

Índice de Tablas

Tabla 2.1.	Reacciones Químicas Representativas del Proceso de Gasificación	18
Tabla 2.2.	Utilización del gas de síntesis	24
Tabla 3.1.	Análisis aproximado y elemental de algunos combustibles de interés para gasificación.	27
Tabla 6.1.	Comparación de los resultados obtenidos por los modelos M1 – M4 con datos experimentales presentador por Jayah et al. [21] y con otros modelos publicados en artículos científicos [38, 41, 45].	54
Tabla 6.2.	Comparación de los modelos M1 – M4 con resultados experimentales [14, 19, 22, 29] y con otros modelos publicados en artículos científicos [19, 22, 25, 29, 39].	56
Tabla 6.3.	Comparación de los resultados obtenidos por lo modelos M1 – M4 con datos experimentales de gasificación con oxígeno puro, presentados por Ashizawa et al. [53] y con el modelo desarrollado por Vaezi et al. [42].	57

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es desarrollar modelos de equilibrio estequiométrico que permitan el estudio de los efectos de ciertos parámetros en el proceso de gasificación de un combustible en particular. En total fueron evaluados cuatro modelos con el objetivo de determinar la composición del gas de síntesis. El modelo M1 es puramente de equilibrio, por otro lado el M2 se basa en la modificación de las constantes de equilibrio termodinámico aplicando dos factores de corrección obtenidos utilizando datos experimentales publicados. Otros dos modelos, M3 y M4, se basaron en correlaciones. Mientras el modelo M4 esta basado en correlaciones para determinar el valor de las constantes de equilibrio, el modelo M3 esta basado en correlaciones que determinan la relación de los contenidos de H_2 , CO y CO_2 en el gas de síntesis. El modelo M2 demostró ser el más exacto y versátil entro los cuatro modelos, y también mostró mejores resultados que algunos modelos publicados previamente. También se presenta un caso de estudio para la gasificación de trozos madera y glicerol en una proporción de 80% y 20% en peso, respectivamente, el caso de estudio consideró razones de equivalencia entre 0.3 y 0.5, contenidos de humedad entre 0% y 20% y porcentajes de oxígeno en el agente de gasificación de 100%, 60% y 21%.

ABSTRACT

The aim of this work is to develop stoichiometric equilibrium models that allow the study of certain parameter's effects in the gasification process of a particular feedstock. In total four models were developed and tested in order to determine the synthesis gas composition. The model M1 is a pure equilibrium model, while on the other hand the model M2 was based on the theoretical equilibrium constants modified by two correction factors determined using published experimental data. The other two models, M3 and M4, were based in correlations. While M4 was based in correlations to determine the equilibrium constants, model M3 was based in correlations that relate the H₂, CO and CO₂ content on the synthesis gas. Model M2 proved to be the more accurate and versatile among these four models, and also showed better results than some previously published models. Also a case study for the gasification of a blend of hardwood chips and glycerol at 80% and 20% respectively, was performed considering equivalence ratios from 0.3 to 0.5, moisture contents from 0% to 20% and oxygen percentages in the gasification agent of 100%, 60% and 21%.

1. INTRODUCCIÓN

La gasificación de combustibles sólidos como la biomasa o el carbón y de combustibles líquidos como hidrocarburos pesados es una alternativa para poner en valor combustibles que de otra forma no tienen una aplicación directa. Así la obtención del gas de síntesis producto de la gasificación de estos combustibles abre las puertas a una serie de aplicaciones como la quema de gas de síntesis en turbinas de gas, motores de combustión interna, sustitución de gas natural, producción de hidrógeno y alimentación de células combustibles, entre otros.

La tecnología de gasificación se encuentra todavía en fase de desarrollo y por lo tanto es necesario proponer modelos teóricos que sirvan para representar dicho proceso. Los gasificadores downdraft o contracorriente constituyen un tipo de gasificadores que son utilizados especialmente para la obtención de gas de síntesis de bajo y medio poder calorífico a partir de combustibles como la biomasa.

El presente trabajo de tesis fue desarrollado considerando el problema de investigación planteado originalmente en el proyecto de tesis de investigación, el mismo que puede presentarse aquí resumido de la siguiente manera.

El problema

¿Cómo varía el poder calorífico inferior del gas de síntesis con la variación del contenido de humedad en la biomasa y con el contenido de oxígeno en el medio de gasificación?

El problema así planteado necesitó ser delimitado a una base teórica, y también a un tipo de gasificador para que sea posible realizar el estudio y enfocarlo con claridad dentro del marco de conocimientos pertinentes a una tesis de graduación. Con tales consideraciones se planteo un objetivo general y tres objetivos específicos.

Como objetivo general del presente trabajo se planteo lo siguiente.

Objetivo general

Evaluar el desempeño de los gasificadores downdraft aplicando la condición de equilibrio termodinámico, variando el contenido de humedad en la biomasa y el contenido de oxígeno en el medio de gasificación.

En lo que se refiere al desempeño, este puede ser caracterizado por el poder calorífico del gas de síntesis que se obtiene en el proceso, a su vez, este poder calorífico depende de la composición del gas de síntesis, por lo tanto es necesario determinar la composición del gas. La Termodinámica de Equilibrio, a través de la condición de equilibrio provee de un medio teórico para determinar la composición. En este sentido se plantearon los siguientes objetivos específicos:

Objetivos específicos

- Desarrollar un modelo basado en la condición de equilibrio termodinámico que represente el proceso de gasificación en gasificadores downdraft.
- Validar el modelo con datos experimentales.
- Realizar simulaciones y estudiar la interacción de las variables mencionadas en el problema.

Como todo estudio científico, en ingeniería, el presente trabajo tiene por meta predecir el comportamiento del objeto de estudio dentro de determinadas condiciones y en el marco teórico que delimita el estudio. Por lo tanto es necesario plantear una hipótesis y demostrar si es válida o no.

En el presente trabajo se demostrará la siguiente hipótesis.

Hipótesis

El poder calorífico inferior del gas de síntesis aumenta con la reducción del contenido de humedad en la biomasa y con el aumento del contenido de oxígeno en el medio de gasificación.

Para contrastar la hipótesis y cumplir con los objetivos planteados se desarrollaron los siguientes ítems.

En el Ítem 2 es presentada una revisión teórica del proceso de gasificación, enfocando con mayor énfasis los gasificadores downdraft.

En el Ítem 3 se presentan las herramientas necesarias para caracterizar la biomasa, que es el combustible considerado en el presente estudio.

En el Ítem 4 se desarrollan cuatro modelos de equilibrio termodinámico que permiten el estudio de la influencia, sobre el poder calorífico del gas, del contenido de humedad en la biomasa y del porcentaje de oxígeno en el medio de gasificación.

En el Ítem 5 se presentan los métodos numéricos utilizados para resolver el sistema de ecuaciones obtenido en el Ítem 4, así como las rutinas de solución que fueron programadas en el software MATLAB.

En el Ítem 6 se validan los cuatro modelos desarrollados, considerando datos experimentales presentados en artículos científicos. Los modelos también son comparados con otros modelos de equilibrio presentados en artículos científicos. Finalmente se selecciona uno de los cuatro modelos, por ser el más exacto, y se presenta un caso de estudio.

En el Ítem 7 se presentan las conclusiones y recomendaciones derivadas de este trabajo de investigación.

PARTE I: MARCO TEÓRICO

2. EL PROCESO DE GASIFICACIÓN

2.1. Descripción del Proceso de Gasificación

El proceso de gasificación es utilizado para convertir combustibles sólidos o líquidos en combustibles gaseosos. Los procesos de gasificación operan en condiciones sub-estequiométricas, con flujo controlado de oxígeno generalmente alrededor del 35% de la cantidad de oxígeno teóricamente necesaria para obtener una combustión completa del combustible [1].

Dentro de un gasificador cuatro procesos pueden ser identificados:

- Secado
- Devolatilización y pirólisis
- Gasificación
- Combustión

En el proceso de secado el agua contenida en el combustible es vaporizada mediante un incremento en la temperatura del mismo. La devolatilización sucede conforme la temperatura del combustible aumenta. Eventualmente con el incremento de la temperatura tendrá lugar el proceso de pirólisis, el cual remueve el material carbonoso (*char*) del combustible mediante una descomposición térmica en ausencia de oxígeno o aire. La gasificación es el resultado de varias reacciones químicas que involucran carbono, vapor de agua, hidrógeno y dióxido de carbono entre otros. El proceso de combustión provee la energía térmica, requerida por los tres procesos antes mencionados, consumiendo una parte del material carbonoso, o del combustible seco, y en algunos casos también los materiales volátiles dentro del gasificador.

No existe una delimitación exacta entre los cuatro procesos antes descritos, por ejemplo, una partícula puede estar pasando por el proceso de devolatilización en sus capas exteriores mientras esta pasando por el proceso de secado en su interior. Adicionalmente puede estar pasando por los procesos de combustión y gasificación al mismo tiempo [2].

La gasificación necesita de un medio, conocido muchas veces como agente de la gasificación. Existen tres agentes de gasificación:

- Aire
- Vapor
- Oxígeno

Cualquier combinación de dos o más de estos agentes también puede ser utilizada en el proceso de gasificación. Así por ejemplo pueden ser consideradas las combinaciones de aire con vapor, oxígeno con vapor, o aire enriquecido con oxígeno.

Según Higman y Van der Burgt [3], la temperatura mínima para gasificar las partes más refractarias de casi cualquier tipo de biomasa se encuentra en el intervalo de 800 – 900 °C. En el proceso de gasificación se suceden una serie de reacciones químicas, de entre las cuales, Basu [4] señala las mas representativas como aquellas presentadas en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Reacciones Químicas Representativas del Proceso de Gasificación

Nº	Tipo de Reacción	Descripción
Reacciones del Carbono		
R1	<p>Boudouard</p> $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 172 \frac{kJ}{mol}$	Es una reacción endotérmica, mucho más lenta que la reacción de combustión R6, cuando ambas suceden a la misma temperatura y sin catalizador. Es entre seis a siete órdenes de magnitud más lenta que la reacción R4.
R2	<p>Agua - gas o vapor</p> $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 + 131 \frac{kJ}{mol}$	Es una de las principales reacciones de la gasificación, es endotérmica y favorece altas temperaturas y bajas presiones. Es entre tres a cinco órdenes de magnitud más lenta que la reacción R4.
R3	<p>Hidrogasificación</p> $C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 - 74.8 \frac{kJ}{mol}$	Es una reacción muy lenta, excepto cuando sucede a altas presiones. Es la más lenta de las reacciones que involucran al carbono.

Continuación - Tabla 2.1 – Reacciones Químicas Representativas del Proceso de Gasificación

R4	$C + 0.5O_2 \rightarrow CO - 111 \frac{kJ}{mol}$	Es la reacción más rápida entre aquellas que involucran al carbono. Consume rápidamente el oxígeno, dejando una baja cantidad del mismo, disponible para otras reacciones.
R5	$2C + 2H_2O \rightarrow CH_4 + CO_2$	Relativamente termo-neutral, lo cual sugiere que la gasificación podría suceder con poco calor suministrado, pero esta reacción es mucho más lenta que la reacción R2.
Reacciones de Oxidación		
R6	$C + O_2 \rightarrow CO_2 - 394 \frac{kJ}{mol}$	Es la reacción de oxidación que genera la mayor cantidad de calor a partir del carbono. R4 es relativamente lenta en relación a R6.
R7	$CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2 - 284 \frac{kJ}{mol}$	No se encuentra una descripción específica en la bibliografía consultada.
R8	$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O - 803 \frac{kJ}{mol}$	No se encuentra una descripción específica en la bibliografía consultada.
R9	$H_2 + 0.5O_2 \rightarrow H_2O - 242 \frac{kJ}{mol}$	No se encuentra una descripción específica en la bibliografía consultada.
Reacciones Agua – Gas		
R10	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 - 41 \frac{kJ}{mol}$	Importante para la producción de H ₂ , la mayor cantidad de H ₂ es obtenida con bajas temperaturas, en presencia de un catalizador. La presión no la afecta.

Continuación - Tabla 2.1 – Reacciones Químicas Representativas del Proceso de Gasificación

Tipo de Reacción	Descripción
Reacciones de Metanación	
$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2 - 247 \frac{kJ}{mol}$	No se encuentra una descripción específica en la bibliografía consultada.
$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O - 206 \frac{kJ}{mol}$	Reacción muy lenta a bajas temperaturas y sin catalizador.
$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O - 165 \frac{kJ}{mol}$	No se encuentra una descripción específica en la bibliografía consultada.
Reacciones de Reformación de Vapor	
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 + 206 \frac{kJ}{mol}$	No se encuentra una descripción específica en la bibliografía consultada.
$CH_4 + 0.5O_2 \rightarrow CO + 2H_2 - 36 \frac{kJ}{mol}$	No se encuentra una descripción específica en la bibliografía consultada.

2.2. Clasificación de los Gasificadores

Según la forma en la cual el combustible y el agente de gasificación entran en contacto entre sí, los gasificadores son clasificados de la siguiente manera:

- Gasificadores de lecho de arrastre, o por su nombre en ingles “*entrained bed gasifiers*”. En este tipo de gasificador las partículas de combustible son pulverizadas y suspendidas en un flujo de oxígeno y vapor o de aire y vapor. Son generalmente utilizados para gasificar combustibles fósiles.
- Gasificadores de lecho fluidizado, o por su nombre en ingles “*fluidized bed gasifiers*”. En este tipo el combustible es gasificado en un lecho de partículas adecuadas, fluidizadas por el agente de gasificación. Existen dos sub-tipos de gasificadores de lecho fluidizado: gasificadores de lecho fluidizado circulante y gasificadores de lecho fluidizado burbujeante.
- Gasificadores de lecho fijo o móvil, o por su nombre en ingles “*fixed (or moving) bed gasifiers*”. En este tipo de gasificadores el agente de gasificación

pasa a través de un lecho formado por partículas sólidas de combustible. Dependiendo del sentido del flujo del agente de gasificación estos son clasificados en tres sub-tipos: gasificadores de flujo ascendente (*updraft*), de flujo descendente (*downdraft*) e de flujo lateral (*sidedraft*).

En la Figura 2.1 son mostrados esquemáticamente Algunos de los diferentes tipos de gasificadores.

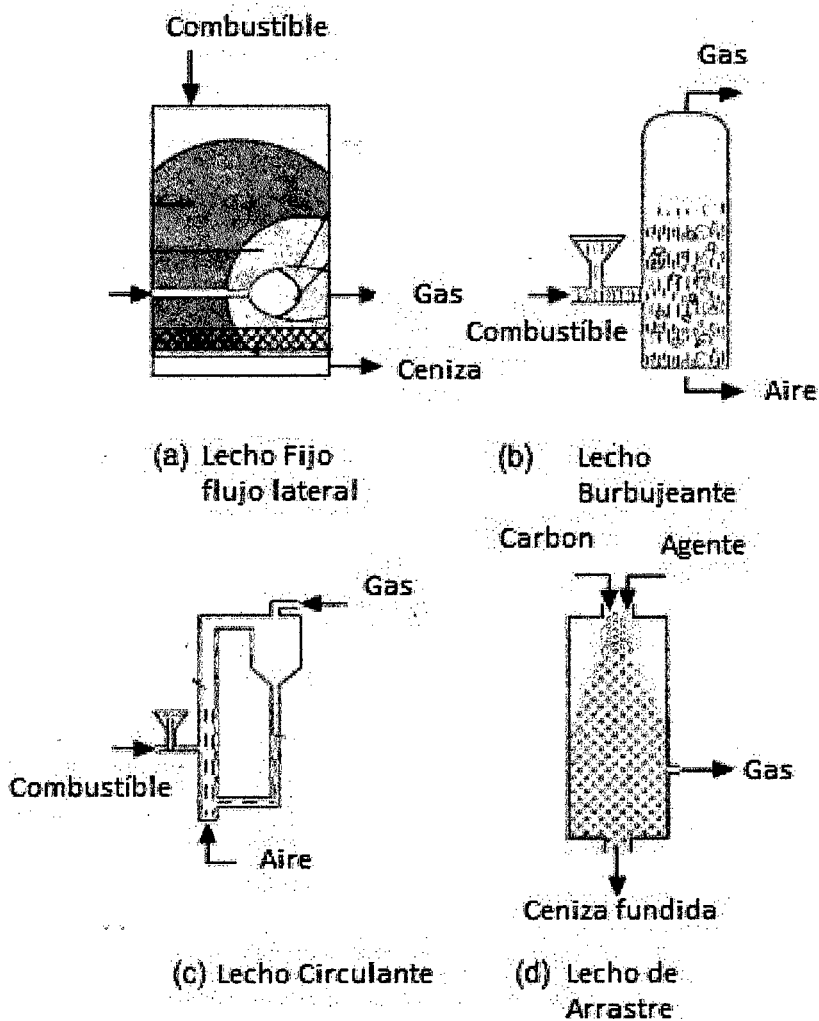


Figura 2.1. Tipos de gasificadores según la forma de contacto.

(Adaptado de Basu [4])

2.3. Gasificadores Downdraft

En el presente estudio fueron considerados como objeto del mismo los gasificadores de flujo descendente (downdraft), de aquí en adelante será utilizado el nombre en inglés por ser de uso general en la bibliografía del tema. Reed y Das [5] clasifican los gasificadores downdraft en dos tipos:

- Gasificadores downdraft de Imbert.
- Gasificadores downdraft estratificados.

La diferencia entre estos dos gasificadores es la geometría, en los gasificadores estratificados el área de la sección transversal al flujo es constante y la parte superior del gasificador permanece abierta para facilitar la alimentación de combustible. Mientras en los gasificadores downdraft de Imbert el área de la sección transversal al flujo no es constante y existe una zona conocida como “garganta” donde se produce la combustión, además estos gasificadores tienen la parte superior cerrada. En la Figura 2.2 es mostrado el esquema general de un gasificador downdraft dividido por zonas.

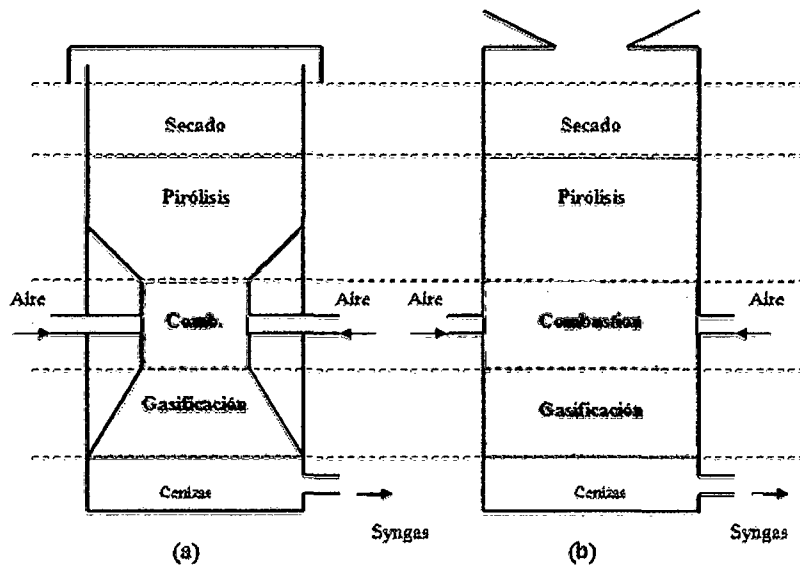


Figura 2.2. Tipos de gasificadores downdraft: (a) Gasificadores downdraft de Imbert; (b) Gasificadores downdraft Estratificados.

2.4. Aplicaciones del Gas de Síntesis

Después de realizado el proceso de limpieza el gas de síntesis puede ser utilizado en diversas aplicaciones. Las más importantes son presentadas en la Tabla 2.2. El uso de gas de síntesis en turbinas de gas y motores de combustión interna implican conocer el proceso de combustión del gas de síntesis. En el estudio de los procesos de combustión, los procesos en estado de equilibrio son siempre el punto de partida para posteriormente abordar métodos más complejos, como estudios de cinética química de la combustión, o estudios utilizando la dinámica de fluidos computacional. Lieuwen et al. [6] presentan un trabajo dedicado al estudio de la combustión de gas de síntesis, sin embargo no son presentados cálculos de la combustión de gas de síntesis utilizando la condición de equilibrio.

Delattin et al. [7] utilizaron gas de síntesis en una cámara de combustión presurizada, similar a la cámara de combustión de una turbina de gas. El gas de síntesis fue inicialmente una mezcla de 79.5% hidrógeno y 20.5% monóxido de carbono en volumen. Luego el gas fue diluido en vapor de agua hasta el vapor alcanzar un 50% en volumen de la mezcla. También fueron realizados experimentos utilizando mezclas de gas de síntesis y gas natural.

Shah et al. [8] utilizaron el gas de síntesis producido en un gasificador downdraft para operar un generador de energía basado en un motor de combustión interna de ignición por chispa. El gasificador con una capacidad de 18 kWe producía un flujo de gas de síntesis en el intervalo de 30 a 60 Nm³/h. Una unidad de limpieza fue instalada entre el gasificador y el motor. La potencia máxima obtenida con gas de síntesis fue de 1.392 kW, mientras que con gasolina la potencia máxima fue de 2.451 kW.

Con respecto de la aplicación del gas de síntesis en turbinas de gas, Chacartegui et al. [9] estudiaron el uso de gas de síntesis en turbinas de gas de trabajo pesado, por otro lado Fagbenle et al. [10] estudiaron el uso del mismo en una turbina de 53 MW. Además cabe resaltar que de acuerdo con Coronado [11], para producir 200 Nm³/h de gas de síntesis alrededor de 100 kg/h de biomasa y 240 Nm³/h de aire son requeridos.

Tabla 2.2. Utilización del gas de síntesis

Tipo de Gas de Síntesis	Uso
<p>Poder calorífico bajo De 3.5 a 10 MJ/Nm³ De 100 a 270 BTU/ft³</p>	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Combustible para turbina de gas. ❖ Combustible para producción de vapor ❖ Aplicaciones de fundición
<p>Poder calorífico medio De 10 a 20 MJ/Nm³ De 270 a 540 BTU/ft³</p>	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Combustible Para turbina de gas. ❖ Sustitución de gas natural en combinación con procesos de metanación. ❖ Producción de hidrogeno. ❖ Alimentación de células combustibles.
<p>Poder calorífico alto De 20 a 35 MJ/Nm³ De 540 a 940 BTU/ft³</p>	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Combustible para turbina de gas. ❖ Sustitución de gas natural ❖ Producción de gas natural sintético e hidrógeno. ❖ Alimentación de células combustibles
<p>Gas natural sintético 35 ou mais MJ/Nm³ 940 ou mais BTU/ft³</p>	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Combustible para turbina de gas. ❖ Sustitución de gas natural ❖ Producción de hidrógeno. ❖ Alimentación de células combustibles

PARTE II: MATERIALES Y MÉTODOS

3. CARACTERIZACIÓN DEL COMBUSTIBLE Y DE LAS ESPECIES QUÍMICAS

3.1. Caracterización del Combustible

3.1.1 El Análisis Aproximado y el Análisis Elemental de Combustible

La biomasa o en general cualquier combustible sólido es caracterizado por medio del análisis aproximado y del análisis elemental. El análisis aproximado provee información sobre el contenido de carbono fijo, materia volátil y contenido de humedad del combustible. Por otro lado el análisis elemental provee información sobre el contenido de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y de cenizas del combustible. Con esta información es posible representar el combustible por su fórmula empírica, la misma que asume una molécula de la siguiente forma: $C_{x_C} H_{x_H} O_{x_O} N_{x_N} S_{x_S}$.

Luego el primer paso consiste en determinar las cantidades de moles de cada elemento en el combustible a partir de los análisis aproximado y experimental, la Tabla 3.1 muestra tales análisis para diferentes tipos combustibles de interés para la gasificación, recopilados de la bibliografía consultada [12-22]. Como puede observarse el poder calorífico superior es también reportado, esta propiedad del combustible también será necesaria para determinar la composición del gas de síntesis.

3.1.2. Determinación de la Molécula Empírica del Combustible, de los Moles de Agua y de Ceniza.

Una vez conocidos los análisis aproximado y elemental del combustible, la determinación de la molécula empírica es posible, y depende solo de la base escogida para tal objetivo. Las bases existentes son:

- Base seca
- Base húmeda
- Base libre de cenizas
- Combinaciones

Tabla 3.1. Análisis aproximado y elemental de algunos combustibles de interés para gasificación.

Referencia	Combustible	Análisis Elemental (Base seca kg)						Análisis Aproximado			HHV (MJ/kg)
		C	H	O	N	S	A	MC	VM	FC	
Dogru et al. [12]	Cáscara de avellana	46.76	5.76	45.83	0.22	0.67	0.77	12.45	-	-	46.76
Wander et al. [13]	Aserrín de Pinus Elliottii	50.91	6.13	42.14	0.23	0.00	0.59	12.93	-	-	50.91
Wei et al. [14]	Glicerol crudo	58.05	10.58	29.82	0.19	0.01	1.19	12.00	-	-	58.05
Wei et al. [14]	Virutas de madera	51.20	5.71	44.63	0.08	0.01	1.15	-	-	-	51.20
Wei et al. [14]	Madera- Glicerol (80-20)	52.58	6.61	41.05	0.10	0.01	1.54	-	-	-	52.58
Elrich y Fransson [15]	Residuo de cultivo de fruta	47.20	6.50	38.20	0.60	0.12	7.90	11.30	-	-	47.20
Elrich y Fransson [15]	Bagazo de caña	48.20	6.60	44.30	0.30	0.03	1.20	9.70	-	-	48.20
Elrich y Fransson [15]	Madera	50.40	6.40	43.30	0.10	0.01	0.40	7.50	-	-	50.40
Gai y Dong [16]	Paja de maíz	43.83	5.95	45.01	0.97	0.13	5.93	6.17	-	-	43.83
Dogru et al. [17]	Lodos de alcantarillado	39.48	6.19	25.46	3.93	1.45	23.51	11.75	53.48	11.27	39.48
Pratik y Babu [18]	Madera de sésamo	48.60	6.20	44.87	0.33	-	3.90	11.00	80.40	15.70	48.60
Zainal et al. [19]	Madera	47.30	5.80	45.00	0.80	-	1.10				47.30
Olgun et al. [20]	Madera	45.60	5.90	48.40	1.00	0.08	1.50	8.80	77.50	12.30	45.60
Olgun et al. [20]	Cáscara de avellana	45.90	5.70	48.20	1.00	0.07	1.10	12.40	68.20	18.20	45.90
Jayah et al. [21]	Madera de árbol de caucho	50.60	6.50	42.00	0.20		0.70		80.10	19.20	50.60
Altafini et al. [22]	Aserrín	52.00	6.07	41.55	0.28	0.00	0.10	10.00			52.00

Una descripción detallada de como trabajar con cada una de estas bases y como convertir la información dada en una determinada base para alguna otra de interés, es presentada por Basu [4].

En el presente trabajo será utilizada la base seca y libre de cenizas. Considerando un elemento j , el porcentaje de tal elemento presente dentro del combustible, en base seca y libre de cenizas, esta dado por la Ec. (3.1), donde X_j representa a C, H, O, N o S.

$$X_{j-daf} = \frac{X_j}{C+H+O+N+S} 100\% \quad (3.1)$$

Los moles de cada elemento son determinados en proporción a un mol de carbono, de forma que la Ec. (3.2) determina la cantidad de moles de dicho elemento presentes en el combustible por mol de biomasa. Esta sobreentendido que cuando la Ec. (3.2) es aplicada al carbono, el resultado es la unidad.

$$x_j = \frac{X_{j-daf}}{C} \frac{M_C}{M_j} \quad (3.2)$$

Resta determinar los moles de humedad (agua) y de cenizas presentes en el combustible. Esto es posible utilizando las Ecs. (3.3) y (3.4). Para llegar a la forma mostrada en las Ecs. (3.3) y (3.4), primero ambas sustancias son expresadas en la forma mostrada en la Ec. (3.4) y luego realizando sustituciones algebraicas la Ec. (3.3) es obtenida. Dado que la Ec. (3.3) determina los moles de agua en función del contenido de humedad y de ceniza del combustible esta se resuelve primero. Luego se resuelve la Ec. (3.4) que depende, además de lo antes mencionado, de los moles de agua en el combustible.

$$x_{H_2O} = \frac{M_{fs} \left(1 + \frac{A}{100-A} \right)}{M_{H_2O} \left(\frac{100}{MC} - \frac{A}{100-A} = 1 \right)} \quad (3.3)$$

$$x_A = \frac{A(M_{fs} + M_{H_2O}x_{H_2O})}{M_A(100 - A)} \quad (3.4)$$

El contenido de humedad presente en el combustible, también puede ser presentado en dos bases diferentes; base seca y base húmeda. En algunos trabajos experimentales sobre gasificación en reactores downdraft [19, 22, 23], la base húmeda es utilizada, mientras que en otros [24, 25] la base seca es utilizada. En el presente trabajo el contenido de humedad es utilizado en base húmeda. La ecuación que relaciona el contenido de humedad expresado en estas dos bases es presentada abajo.

$$MC_{seca} = \frac{MC_{hum}}{100 - MC_{hum}} \quad (3.5)$$

3.1.3. Determinación de la Entalpía de Formación del Combustible

La entalpía de formación del combustible solo puede ser determinada si se conoce el poder calorífico superior (HHV) o el poder calorífico inferior (LHV) del mismo. La relación entre ambos poderes caloríficos, cuando el combustible se encuentra en base seca, es dada por la Ec. (3.6). Una relación más general es presentada en el libro de Basu [4].

$$LHV = HHV - h_{fg} \left(\frac{9H}{100} \right) \quad (3.6)$$

Cuando el valor experimental del poder calorífico, sea inferior o superior, no se encuentra disponible, la correlación desarrollada por Channiwala y Parikh [26], presentada en la Ec. (3.7), puede ser utilizada para determinar el poder calorífico superior del combustible.

$$HHV = 0.3491C + 1.1783H + 0.1005S - 0.1034O - 0.0151N - 0.0211ASH \quad (3.7)$$

$$0.00\% \leq C \leq 92.25\%; 0.43\% \leq H \leq 25.15\%; 0.00\% \leq O \leq 50.00\%; 0.00\% \leq N \leq 5.60\%$$

$$0.00\% \leq S \leq 94.08\%; 0.00\% \leq ASH \leq 71.40\%; 4.745MJ/kg \leq HHV \leq 55.345MJ/kg$$

La entalpía de formación del combustible es determinada considerando la definición de poder calorífico superior. De forma que para la combustión completa con agua como líquido en los productos, las leyes de conservación de la masa y de la energía permiten calcular la entalpía de formación como se muestra en la Ec. (3.8).

$$\left(\bar{h}_{f-298}^0\right)_{fs} = HHV(M_{fs}) + \left(\bar{h}_{f-298}^0\right)_{CO_2} + \frac{x_H}{2} \left(\bar{h}_{f-298}^0\right)_{H_2O(l)} \quad (3.8)$$

3.2. Propiedades Termodinámicas de las otras Especies Químicas Involucradas

Las especies químicas consideradas en el presente estudio son las siguientes:

- Hidrógeno (H₂)
- Monóxido de carbono (CO)
- Dióxido de carbono (CO₂)
- metano (CH₄)
- Agua (H₂O)
- Oxígeno (O₂)
- Nitrógeno (N₂)
- Dióxido de azufre (SO₂)
- Sílice (SiO₂)

Las propiedades termodinámicas necesarias para el presente estudio son:

- Entalpía de formación
- Entalpía sensible
- Energía libre de Gibbs

Los valores de estas tres propiedades termodinámicas fueron tomados de las Tablas Termodinámicas JANAF [27]. Las entalpías de formación fueron tomadas a 101.325 kPa y 298.15 K. Mientras que las entalpías sensibles y las energías de formación de Gibbs se tomaron para diferentes temperaturas en un intervalo que cubre un rango de 200K a 6000K para todas las especies antes mencionadas, con excepción de la sílice, para la cual el intervalo de temperaturas cubre un rango de 200K a 3000K.

Una vez estos datos fueron colectados, se realizó una regresión lineal simple para las entalpías sensibles y las energías libres de Gibbs de cada especie. La variable independiente es la temperatura, e implícitamente este tipo de ajuste supone que las especies gaseosas se comportan como gases ideales. Tal suposición es válida, pues como será visto en el Capítulo 4, la teoría de equilibrio termodinámico fue desarrollada para gases ideales, además las simulaciones realizadas presentan un buen ajuste con respecto de los datos experimentales como será visto en el Capítulo 6.

El resultado de la regresión lineal simple fue el ajuste de polinomios de sexto grado que permiten determinar la entalpía sensible y la energía libre de Gibbs de las especies consideradas. Por tanto las siguientes ecuaciones son presentadas.

$$\Delta \bar{h}_T^0 = \sum_{i=1}^7 b_i T^{i-1} \quad (3.9)$$

$$\bar{g}_T^0 = \sum_{i=1}^7 a_i T^{i-1} \quad (3.10)$$

Finalmente la entalpía total de cada especie es determinada por la Ec. (3.11).

$$\bar{h}_T^0 = \bar{h}_{f-298}^0 + \Delta \bar{h}_T^0 \quad (3.11)$$

Las constantes de los polinomios determinados son presentadas en el anexo A.

4. TERMODINÁMICA DE EQUILIBRIO APLICADA AL PROCESO DE GASIFICACIÓN

La composición del gas de síntesis será obtenida a partir de la solución de las ecuaciones generadas por la aplicación de la ley de conservación de la masa, la ley de conservación de la energía y de la condición de equilibrio termodinámico. Sin embargo estas leyes, y también la condición de equilibrio, se basan en el planteamiento de una reacción global que represente el proceso de gasificación.

4.1. La Reacción Global de Gasificación

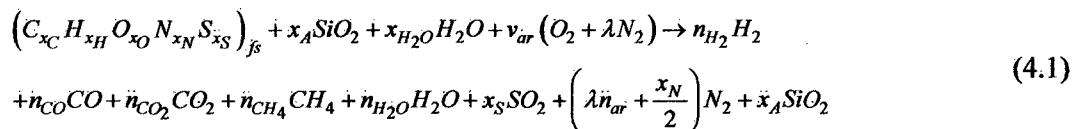
A partir del estudio de la literatura que aborda el proceso de gasificación [1-5], así como también de los trabajos experimentales, referidos a la operación de gasificadores downdraft, publicados en revistas científicas [12-25, 28 – 37]. Es posible corroborar que el gas de síntesis está compuesto, en su mayor parte, por las siguientes especies químicas.

- Hidrogeno (H_2)
- Monóxido de carbono (CO)
- Dióxido de carbono (CO_2)
- Metano (CH_4)
- Agua (H_2O)
- Nitrógeno (N_2)

También están presentes en el gas de síntesis cenizas, carbono no convertido e hidrocarburos pesados, o tars por su nombre en inglés, en estado gaseoso. La gasificación sucede a temperaturas tales que termodinámicamente, así como en la práctica, otros hidrocarburos aparte del metano no pueden estar presentes en cantidades apreciables [3].

Con respecto a los reactivos se encuentra el combustible representado por su molécula empírica, su contenido de humedad y de cenizas. También se encuentra el agente de la gasificación que en el presente trabajo puede ser aire atmosférico, aire enriquecido con oxígeno u oxígeno puro.

Con todas estas consideraciones la reacción global que representa el proceso de gasificación puede ser formulada como se muestra en la Ec. (4.1).



Donde la proporción de nitrógeno y oxígeno presentes en el aire es determinada por λ . De forma que cuando el agente de la gasificación es aire atmosférico se tiene $\lambda \cong 3.76$ y cuando el agente de la gasificación es oxígeno puro se tiene $\lambda \cong 0$.

$$\lambda = \frac{n_{N_2=ga}}{n_{O_2=ga}} \quad (4.2)$$

Las incógnitas a ser determinadas son seis:

- (1) Las moles de hidrógeno en los productos.
- (2) Las moles de monóxido de carbono en los productos.
- (3) Las moles de dióxido de carbono en los productos.
- (4) Las moles de metano en los productos.
- (5) Las moles de vapor de agua en los productos.
- (6) Las moles de aire en los reactivos o la temperatura al final del proceso.

Para comparar los diferentes resultados experimentales disponibles en las revistas científicas es importante conocer la relación aire/combustible estequiométrica. A partir de la reacción global para la combustión completa del combustible en estudio, se deduce una ecuación para determinar la relación aire/combustible estequiométrica, la cual es mostrada en la Ec. (4.3). Donde los elementos son utilizados en porcentajes en base seca y libre de cenizas.

$$AC_{stq} \cong \frac{M_{O_2} + \lambda M_{N_2}}{100} \left(\frac{C}{M_C} + \frac{H}{2M_{H_2}} + \frac{S}{M_S} - \frac{O}{M_{O_2}} \right) \quad (4.3)$$

4.2. Aplicación de las Leyes de Conservación de la Masa y de la Energía.

La ley de conservación de la masa es aplicada considerando la conservación de los moles de cada elemento presente en la reacción global de gasificación (Ec. 4.1). El total de elementos presentes es cinco: carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre y nitrógeno. Sin embargo el nitrógeno es considerado como no reactivo y por tanto puede ser obtenido directamente, por otro lado se considera que la totalidad del azufre reacciona formando SO_2 . La ley de conservación de la masa genera entonces las ecuaciones Ecs. (4.4) – (4.6).

$$x_C - n_{CO} - n_{CO_2} - n_{CH_4} = 0 \quad (4.4)$$

$$x_H + 2x_{H_2O} - 2n_{H_2} - 2n_{H_2O} - 4n_{CH_4} = 0 \quad (4.5)$$

$$x_O + x_{H_2O} + 2n_{ar} - n_{CO} - 2n_{CO_2} - n_{H_2O} - 2x_S = 0 \quad (4.6)$$

La cantidad total de moles de gas de síntesis será necesaria para aplicar la condición de equilibrio. Como una forma de simplificar los cálculos futuros la cantidad total de moles es expresada en función del menor número posible de incógnitas, en el presente caso dos incógnitas aparecen en la Ec. (4.7).

$$n_{Tot} = x_C + \frac{x_H}{2} + x_{H_2O} + x_S + \frac{x_N}{2} + \lambda n_{ar} - 2n_{CH_4} \quad (4.7)$$

La ley de conservación de la energía, en el caso de los gasificadores, toma la forma de la Primera Ley de la Termodinámica para un volumen de control.

$$\left(\sum_{j=1}^N \dot{n}_j \bar{h}_j \right)_r + \dot{Q} = \left(\sum_{i=1}^M \dot{n}_i \bar{h}_i \right)_p + \dot{W} + \Delta \dot{E}_C + \Delta \dot{E}_p \quad (4.8)$$

Cuatro consideraciones son aplicadas para simplificar la Ec. (4.8):

- La variación de la energía potencial es despreciable, luego $\Delta \dot{E}_p = 0$.
- La variación de la energía cinética es despreciable, luego $\Delta \dot{E}_C = 0$.

- No hay otra forma de trabajo aparte del trabajo de flujo que está incluido en las entalpías, luego $\dot{W} = 0$.
- El proceso es adiabático, luego $\dot{Q} = 0$.

Las consideraciones anteriores también han sido adoptadas por otros autores en sus respectivos trabajos [19, 25, 38 – 42]. Sin embargo, con respecto de la última consideración, algunos autores desarrollaron modelos no adiabáticos [22, 23, 43 – 45]. Los valores considerados para la pérdida de calor han sido diferentes, por ejemplo Altafini et al. [22] consideraron 1% del poder calorífico superior del combustible, Schuster et al. consideraron el 5% del total de la energía suministrada, Antonopoulos et al. [43] consideraron 2 – 3% de la energía del combustible, Vera et al. [44] determinaron las pérdidas como 1.83% de la energía del combustible y R. Karamarkovic y V. Karamarkovic [45] ajustaron las pérdidas entre 3 – 4 % del poder calorífico superior del combustible. En tres de los casos citados las pérdidas fueron supuestas, mientras que en el caso de Vera et al. [44] las correlaciones utilizadas para determinar la transferencia de calor no son necesariamente aplicables a fluidos bifásicos, como es la mezcla de gases y material sólido combustible que fluye dentro del gasificador. Por los motivos antes expuestos, en el presente trabajo el proceso es considerado adiabático.

Después de aplicar las cuatro consideraciones antes mencionadas, la Ec. (4.9) es obtenida:

$$\left(\sum_{j=1}^N \dot{n}_j \bar{h}_j \right)_r - \left(\sum_{i=1}^M \dot{n}_i \bar{h}_i \right)_p = 0 \quad (4.9)$$

4.3. Aplicación de la Condición de Equilibrio Termodinámico

4.3.1. La Condición de Equilibrio Termodinámico

Hasta ahora cuatro ecuaciones, que conformarán el sistema a resolver, han sido obtenidas, específicamente las Ecs (4.4) – (4.6) y (4.9). Dado que seis incógnitas deben ser determinadas, es necesario obtener otras dos ecuaciones. En este punto se hace

necesaria la aplicación de la condición de equilibrio, la cual permitirá plantear las ecuaciones restantes.

La base teórica del equilibrio termodinámico puede ser encontrada en libros de termodinámica [46, 47]. La aplicación de la condición de equilibrio termodinámico a casos prácticos se encuentra en libros de combustión [48 – 50] y de gasificación [2 – 4].

Considerase un sistema que sufrirá reacciones químicas, tal sistema se encuentra en estado de equilibrio termodinámico definido por las variables de estado T y P antes de la reacción, a continuación sufre la transformación, que involucra reacciones químicas, y alcanza nuevamente el equilibrio termodinámico el cual es definido por el mismo valor de las variables de estado T y P. Esto solo será posible si la energía libre de Gibbs del sistema disminuye al sufrir la mencionada transformación que involucra las reacciones químicas.

Por lo antes expuesto, si un sistema sufre una transformación y el valor de la energía libre Gibbs es mayor que el valor en el estado de equilibrio, el sistema aún puede sufrir transformaciones por procesos internos hasta alcanzar nuevamente el estado de equilibrio. Por tanto la conclusión que se obtiene es que el valor de la energía libre de Gibbs es mínimo en el estado de equilibrio. La condición de equilibrio por lo tanto implica que $dG \equiv 0$.

Es posible demostrar que [47]:

$$dG = \sum_{i=1}^N g_i dn_i = 0 \quad (4.10)$$

La condición de equilibrio termodinámico ha sido establecida, y a partir de este punto existen dos métodos que permiten aplicar tal condición:

- (1) El Método de la Constante de Equilibrio Termodinámico.
- (2) El Método de la Minimización de la Energía Libre de Gibbs.

Ambos métodos generan los mismos resultados, pero su forma de aplicación es diferente. En el presente trabajo se aborda la aplicación de la condición de equilibrio utilizando el método de la constante de equilibrio.

4.3.2. El Método de la Constante de Equilibrio Termodinámico

Considerando la siguiente reacción química, balanceada para un mol de reactivo A:



La diferencial de la energía libre de Gibbs, para la reacción anterior, es mostrada en la Ec. (4.12).

$$dG = \sum_{i=1}^N g_i dn_i = \dot{g}_A dn_A + \dot{g}_B \frac{v_B}{v_A} dn_B - \dot{g}_C \frac{v_C}{v_A} dn_C - \dot{g}_D \frac{v_D}{v_A} dn_D \quad (4.12)$$

Aplicando la condición de equilibrio termodinámico, se obtiene lo siguiente.

$$v_C \dot{g}_C + v_D \dot{g}_D - v_A \dot{g}_A - v_B \dot{g}_B = 0 \quad (4.13)$$

Para un gas ideal la energía libre de Gibbs puede ser escrita en función de la energía libre de Gibbs a la presión estándar como mostrado en la Ec. (4.14).

$$g_i = g_{i,T}^0 + RT \ln \frac{P_i}{P_0} \quad (4.14)$$

Sustituyendo la Ec. (4.14) en la Ec. (4.13) y reordenando términos, se obtiene la expresión mostrada en la Ec. (4.15).

$$\Delta G_T^0 + RT \ln \left[\frac{\left(\frac{P_C}{P_0} \right)^{v_C} \left(\frac{P_D}{P_0} \right)^{v_D}}{\left(\frac{P_A}{P_0} \right)^{v_A} \left(\frac{P_B}{P_0} \right)^{v_B}} \right] = 0 \quad (4.15)$$

Donde

$$\Delta G_T^0 = n_C g_C + n_D g_D - n_A g_A - n_B g_B \quad (4.16)$$

El término que aparece dentro del logaritmo natural es conocido como la constante de equilibrio. Esta constante también puede ser escrita en función de las fracciones molares como se muestra en la Ec. (4.16).

$$K_P = \frac{\left(\frac{P_C}{P_0}\right)^{v_C} \left(\frac{P_D}{P_0}\right)^{v_D}}{\left(\frac{P_A}{P_0}\right)^{v_A} \left(\frac{P_B}{P_0}\right)^{v_B}} = \frac{n_C^{v_C} n_D^{v_D}}{n_A^{v_A} n_B^{v_B}} \left(\frac{P}{n_t P_0}\right)^{v_C+v_D-v_A-v_B} \quad (4.16)$$

En forma general, para reacciones que involucran más de cuatro especies, se obtiene lo siguiente.

$$\Delta G_T^0 = \left(\sum_{i=1}^N n_i g_{i,T}^0 \right)_P - \left(\sum_{j=1}^M n_j g_{j,T}^0 \right)_R \quad (4.17)$$

$$\Delta \nu = \left(\sum_{i=1}^N \nu_i \right)_P - \left(\sum_{j=1}^M \nu_j \right)_R \quad (4.18)$$

$$K_P = \frac{\left(\prod_{i=1}^N n_i^{\nu_i} \right)_P}{\left(\prod_{j=1}^M n_j^{\nu_j} \right)_R} \left(\frac{P}{n_{tot} P_0} \right)^{\Delta \nu} \quad (4.19)$$

$$K_P = \exp \left[-\frac{\Delta \bar{G}_T^0}{RT} \right] \quad (4.20)$$

4.3.3. Aplicación del Método de la Constante de Equilibrio Termodinámico

Para aplicar el método de la constante de equilibrio termodinámico, también conocido como método de equilibrio estequiométrico, es necesario seleccionar un conjunto de reacciones simples que sirvan para caracterizar el proceso en estudio. En el caso de la gasificación existen cinco reacciones que pueden ser utilizadas para simular el proceso de gasificación, tales reacciones son listadas a continuación.

Reacción de Boudouard [23, 44]



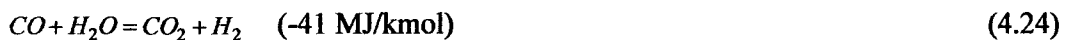
Reacción Agua-gas Heterogénea [23, 39, 45]



Reacción de Formación de Metano [19, 23, 25, 38, 40, 41, 45]



Reacción Homogénea Agua-gas [19, 23, 38, 39, 25, 40, 41, 42, 45]



Reacción de Reformación del Metano [23, 38, 39, 42, 45]



Para modelar el proceso de gasificación las reacciones químicas seleccionadas deben ser independientes. El concepto de independencia de las reacciones establece que si dentro de un grupo de reacciones una de ellas puede ser escrita como una combinación de al menos dos de las otras reacciones que conforman el grupo, entonces este grupo no es independiente y como consecuencia el modelo podría calcular soluciones redundantes [2].

Utilizando el concepto anterior, cualquier combinación de dos reacciones, escogidas entre las cinco antes presentadas podría ser utilizado para modelar el proceso de gasificación considerado en el presente trabajo. No hay una razón definitiva para escoger una u otra determinada combinación de reacciones, el único parámetro de comparación será la proximidad de los resultados, obtenidos por el modelo, con respecto de los datos experimentales.

Utilizando las Ecs. (4-18) – (4-20) son obtenidas las ecuaciones de equilibrio termodinámicas, en función de la constantes de equilibrio de cada una de las cinco reacciones consideradas.

$$\frac{(n_{CO})^2}{n_{CO_2}} \left(\frac{P}{n_{Tot} P_0} \right) = \exp \left[-\frac{\Delta \bar{G}_T^0}{RT} \right] = K_1 \quad (4.26)$$

$$\frac{n_{CO} n_{H_2}}{n_{H_2O}} \left(\frac{P}{n_{Tot} P_0} \right) = \exp \left[-\frac{\Delta \bar{G}_T^0}{RT} \right] = K_2 \quad (4.27)$$

$$\frac{n_{CH_4}}{(n_{H_2})^2} \left(\frac{P}{n_{Tot} P_0} \right)^{-1} = \exp \left[-\frac{\Delta \bar{G}_T^0}{RT} \right] = K_3 \quad (4.28)$$

$$\frac{n_{CO_2} n_{H_2}}{n_{CO} n_{H_2O}} = \exp \left[-\frac{\Delta \bar{G}_T^0}{RT} \right] = K_4 \quad (4.29)$$

$$\frac{n_{CO} (n_{H_2})^3}{n_{CH_4} n_{H_2O}} \left(\frac{P}{n_{Tot} P_0} \right)^2 = \exp \left[-\frac{\Delta \bar{G}_T^0}{RT} \right] = \bar{K}_5 \quad (4.30)$$

4.4. Modelos de cuasi – Equilibrio y Modelos Semi - Empíricos

Los modelos basados puramente en equilibrio termodinámico, cuando son aplicados a gasificadores downdraft, generan resultados aceptables que sin embargo pueden ser mejorados si se consideran ciertas modificaciones en el valor de la constante de equilibrio, lo cual hace que la condición sea de cuasi – equilibrio.

En el trabajo de Jarunthammachote y Dutta [41] la constante de equilibrio de la reacción de formación de metano fue multiplicada por 11.28 y la constante de equilibrio de la reacción agua-gas homogénea fue multiplicada por 0.91. En el trabajo de Vaezi et al. [42] el modelo fue modificado multiplicando la constante de equilibrio de la reacción de formación de metano por 4. Por otro lado Barman et al. [38] multiplicaron la constante de equilibrio de la reacción de formación de metano por 3.5, mientras que las constantes de equilibrio de la reacción agua-gas homogénea y de la reacción de reformación de metano fueron determinadas por las expresiones empíricas presentadas

en las Ecs. (4.31) y (4.32), las cuales fueron originalmente obtenidas en los trabajos de Pedroso et al. [51] y de Bottino et al. [52], respectivamente.

$$K_4 = e^{\left(\frac{4276}{T} - 3.961\right)} \quad (4.31)$$

$$K_5 = 1.198 \cdot 10^{13} e^{-\frac{26830}{T}} \quad (4.32)$$

En el presente trabajo se consideró, entre otros, un modelo de cuasi-equilibrio el cual fue obtenido considerando los resultados experimentales presentados en las referencias [12, 13, 15-18, 20, 24, 28] para determinar las siguientes funciones:

$$\alpha = \max \left[\left(-\frac{1.639}{10^4} T^2 + 0.3518T - 128.7 \right), 1 \right] \quad (4.33)$$

$$\beta = 2.8 - 0.372\lambda \quad (4.34)$$

Luego las funciones presentadas en las Ecs. (4.33) y (4.34) son multiplicadas a las constantes de equilibrio termodinámico de las reacciones de formación de metano y agua-gas homogénea, respectivamente.

El proceso seguido para determinar la función α consistió en asignar valores a esta función y multiplicarlos por la constante de equilibrio respectiva, de forma que el contenido de H_2 , que es generalmente sobrestimado por los modelos de equilibrio, sea reducido, así también buscando que los contenidos de N_2 y CH_4 , que son subestimados por los modelos de equilibrio, se incrementen. La mayor parte de los datos experimentales disponibles corresponden a gasificación con aire, solo Ashizawa et al. [53] presentaron datos para gasificación con oxígeno puro, y aunque estos datos corresponden a la gasificación de Orimulsion, se observó que el valor de α para el caso de gasificación con oxígeno puro debe estar próximo a la unidad. Por este motivo la forma funcional escogida fue parabólica con la temperatura como la variable independiente y que pasa cerca de los valores inicialmente estimados para α , además como esta función puede tomar valores negativos, se hace la salvedad que el valor utilizado será el máximo entre la función parabólica y la unidad.

La expresión mostrada para la función β fue obtenida siguiendo el mismo procedimiento, pero en este caso, la función α ya formaba parte del modelo. Bajo estas condiciones el modelo presentó menos sensibilidad a los valores de β que a los valores de α . Sin embargo cuando se consideró nuevamente el caso de gasificación con oxígeno puro [53], fue observado que mayores valores de β producen mejores resultados. Debido al comportamiento antes descrito el ratio N_2/O_2 (λ) en el agente de gasificación fue escogido como la variable independiente.

Con respecto a la posibilidad de formular un modelo semi – empírico las correlaciones presentadas por Ratnadhariya y Channiwala [37] pueden ser utilizadas para reemplazar las ecuaciones de equilibrio termodinámico. Tales correlaciones son presentadas en las Ecs. (4.35) y (4.36).

$$CO/CO_2 = 2.18e^{-450.893/T} \quad (4.35)$$

$$CO/H_2 = 0.92e^{-110.11/T} \quad (4.36)$$

Utilizando las Ecs. (4.35) y (4.36) es posible encontrar una expresión para determinar la cantidad de moles de CO en los productos. Tal expresión es mostrada en la Ec. (4.37).

$$n_{CO} = \frac{2x_C - \frac{x_H}{2} + x_O + x_S + 2n_{ar}}{3 + \frac{4}{2.18} \left(e^{-\frac{450.893}{T}} \right)^{-1} - \frac{1}{0.92} \left(e^{-\frac{110.11}{T}} \right)^{-1}} \quad (4.37)$$

4.5. Formulación de los Modelos para Simular Gasificadores Downdraft

En el presente trabajo se formulan cuatro modelos, los cuales serán comparados, todos ellos utilizan las ecuaciones generadas por la aplicación de las leyes de conservación de la masa y de la energía Ecs. (4.4) – (4.6) y (4.9). A continuación cada modelo será especificado.

Modelo M1

El modelo M1 es un modelo de equilibrio puro que considera las Ecs. (4.28) y (4.29) para completar el sistema de ecuaciones.

Modelo M2

El modelo M2 es un modelo de cuasi – equilibrio que considera las Ecs. (4.28) y (4.29) modificadas multiplicando las constantes de equilibrio por las funciones α y β definidas en las Ecs. (4.33) y (4.34), respectivamente; de esta forma es completado el sistema de ecuaciones.

Modelo M3

El modelo M3 es un modelo semi – empírico que utiliza la Ec. (4.37) para determinar la cantidad de moles de CO, luego aplicando las correlaciones mostradas en las Ecs. (4.35) y (4.36), junto con las ecuaciones de conservación de la masa y de la energía, todas las incógnitas quedan determinadas.

Modelo M4

El modelo M4 es un modelo de cuasi – equilibrio que utiliza las correlaciones mostradas en las Ecs. (4.31) y (4.32) para determinar las constantes de equilibrio de sus respectivas reacciones y cerrar así el sistema de ecuaciones.

4.6. Definición de Otros Parámetros Necesarios

En el caso de la gasificación se define la razón de equivalencia como la relación entre la cantidad de aire realmente utilizada en el proceso a la cantidad de aire estequiométrica que sería necesaria para la combustión completa del combustible considerado. Llevando en consideración la definición de molécula empírica desarrollada en el Ítem 3, la razón de equivalencia es determinada por la Ec. (4.38).

$$ER = \frac{v_{ar}}{x_C + 0.25x_H - 0.5x_O} \quad (4.38)$$

El poder calorífico inferior del gas de síntesis es determinado una vez que se conoce la composición del gas. Este cálculo lleva en consideración los gases combustibles presentes en el gas de síntesis. La Ec. (4.39) muestra como es calculado el poder calorífico inferior del gas de síntesis.

$$LHV = \frac{n_{H_2}}{n_i} LHV_{H_2} + \frac{n_{CO}}{n_i} LHV_{CO} + \frac{n_{CH_4}}{n_i} LHV_{CH_4} \quad (4.39)$$

5. METODOS NUMÉRICOS Y RUTINAS DE SOLUCIÓN

En el presente capítulo serán descritos los métodos numéricos y las rutinas de solución empleados para resolver el sistema de ecuaciones que sirve para determinar la composición del gas de síntesis oriundo de gasificadores downdraft.

5.1. El Método de Newton - Raphson

El sistema de ecuaciones que modela el proceso de gasificación consta de al menos dos ecuaciones algebraicas no lineales, de forma que para resolver este sistema es necesario utilizar métodos numéricos. El método más utilizado para resolver este tipo de sistemas es el método de Newton – Raphson. Considerase un vector que es función de “n” variables como se muestra en la Ec. (5.1). Donde, por ejemplo, cada componente del vector sería una de las ecuaciones que modelan el proceso de gasificación y cada una de las “n” variables independientes es una de las incógnitas del problema. Luego el problema consiste en determinar el valor de las incógnitas, o variables independientes, para las cuales cada componente del vector es igual cero.

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) \equiv \begin{pmatrix} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ \vdots \\ \vdots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) \end{pmatrix} \equiv 0 \quad (5.1)$$

En general no existe una forma simple de saber a priori si existe o no una solución, y de existir, tampoco es simple determinar si la solución es única o no, tal como lo señala Beers [54]. El método de Newton – Raphson es una técnica iterativa basada en el uso de expansiones en series de Taylor. Se entiende como una técnica iterativa aquella en la cual el proceso de obtener una solución es iniciado asumiendo un valor para el vector de incógnitas x , representado por $x^{[0]} = (x_1^{[0]}, x_2^{[0]} \dots x_n^{[0]})$. Este valor es refinado utilizando un algoritmo determinado, generando así una secuencia de valores $x^{[1]}, x^{[2]}, x^{[3]} \dots x^{[n]}$. El vector $x^{[n]}$ será la solución si $f(x^{[n]})$ es suficientemente próximo a cero.

La expansión de tal vector en series de Taylor truncadas después de la primera derivada es mostrada en la Ec. (5.2). Donde en general $x^{[n]} = (x_1^{[n]}, x_2^{[n]} \dots x_n^{[n]})$ representa del vector x en la enésima iteración.

$$f(x) = \begin{pmatrix} f_1(x^{[n-1]}) + (x_1^{[n]} - x_1^{[n-1]}) \frac{\partial f_1}{\partial x_1} \Big|_{(x^{[n-1]})} + (x_2^{[n]} - x_2^{[n-1]}) \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \Big|_{(x^{[n-1]})} + \dots + (x_n^{[n]} - x_n^{[n-1]}) \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \Big|_{(x^{[n-1]})} \\ f_2(x^{[n-1]}) + (x_1^{[n]} - x_1^{[n-1]}) \frac{\partial f_2}{\partial x_1} \Big|_{(x^{[n-1]})} + (x_2^{[n]} - x_2^{[n-1]}) \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \Big|_{(x^{[n-1]})} + \dots + (x_n^{[n]} - x_n^{[n-1]}) \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \Big|_{(x^{[n-1]})} \\ \vdots \\ f_n(x^{[n-1]}) + (x_1^{[n]} - x_1^{[n-1]}) \frac{\partial f_n}{\partial x_1} \Big|_{(x^{[n-1]})} + (x_2^{[n]} - x_2^{[n-1]}) \frac{\partial f_n}{\partial x_2} \Big|_{(x^{[n-1]})} + \dots + (x_n^{[n]} - x_n^{[n-1]}) \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \Big|_{(x^{[n-1]})} \end{pmatrix} = 0 \quad (5.2)$$

En forma matricial, la Ec. (5.2) puede ser escrita como se muestra en la Ec. (5.3).

$$\begin{bmatrix} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ \vdots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) \end{bmatrix} \cong \begin{bmatrix} f_1(x^{[0]}) \\ f_2(x^{[0]}) \\ \vdots \\ f_n(x^{[0]}) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{bmatrix}_{(x^{[0]})} \begin{bmatrix} x_1^{[1]} - x_1^{[0]} \\ x_2^{[1]} - x_2^{[0]} \\ \vdots \\ x_n^{[1]} - x_n^{[0]} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (5.3)$$

Los términos que aparecen en la Ec. (5.3) son designados como se muestra a continuación.

El valor de la función vectorial en $x^{[0]}$

$$f(x^{[0]}) = \begin{bmatrix} f_1(x^{[0]}) \\ f_2(x^{[0]}) \\ \vdots \\ f_n(x^{[0]}) \end{bmatrix} \quad (5.4)$$

El Jacobiano de la función vectorial en $x^{[0]}$

$$J(x^{[0]}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{bmatrix}_{(x^{[0]})} \quad (5.5)$$

Los puntos o vectores

$$x^{[n-1]} = \begin{bmatrix} x_1^{[n-1]} \\ x_2^{[n-1]} \\ \dots \\ x_n^{[n-1]} \end{bmatrix}; \quad x^{[n]} = \begin{bmatrix} x_1^{[n]} \\ x_2^{[n]} \\ \dots \\ x_n^{[n]} \end{bmatrix} \quad (5.6)$$

Con esta notación el nuevo punto $x^{[n+1]}$, producto de la n -ésima iteración, queda determinado por la Ec. (5.7). Donde $J^{-1}(x^{[n]})$ es la matriz inversa del Jacobiano.

$$x^{[n+1]} = x^{[n]} - [J^{-1}(x^{[n]})] f(x^{[n]}) \quad (5.7)$$

El proceso iterativo termina cuando se satisfacen las siguientes desigualdades.

$$\sum_{i=1}^n [f(x^{[n]})_i]^2 \leq TolFun \quad (5.8)$$

$$Norm[dx] = \|dx\| < TolX \quad (5.9)$$

Los valores para $TolFun$ y $TolX$ dependen del grado de exactitud que se desea, en el presente trabajo, se adoptó un valor de 10^{-16} para ambos criterios de convergencia. La norma de un vector se puede definir de diferentes formas, varias de ellas son

presentadas por Chapra [55]. En el presente trabajo la definición de norma adoptada es presentada en la Ec. (5.10).

$$\|dx(x^{[n]})\| = \left([dx_1(x^{[n]})]^2 + [dx_2(x^{[n]})]^2 + \dots + [dx_n(x^{[n]})]^2 \right)^{1/2} \quad (5.10)$$

Otro criterio de convergencia podría ser utilizado, por ejemplo en el caso de Chapra [55], el criterio utilizado es mostrado en la Ec. (5.11).

$$100 * \left(\text{MaxAbs} \left[\frac{dx_1(x^{[n]})}{x_1^{[n]}}; \frac{dx_2(x^{[n]})}{x_2^{[n]}}; \dots; \frac{dx_n(x^{[n]})}{x_n^{[n]}} \right] \right) \leq 10^{-4} \quad (5.11)$$

5.2. Rutinas de Solución Aplicadas al Caso de Gasificadores Downdraft

Existen por lo menos dos posibles rutinas de solución que pueden ser utilizadas para resolver el sistema de ecuaciones. La razón por la cual es escogida una de estas rutinas de solución sobre la otra radica en la elección de la Temperatura o de la cantidad de moles de aire en los reactivos, como parámetro de entrada.

Si la Temperatura es seleccionada como un parámetro, entonces la cantidad de moles de aire en los reactivos pasa a ser una incógnita y la rutina de solución RS1 es utilizada. Por otro lado si la cantidad de moles de aire en los reactivos es seleccionada como parámetro de entrada, entonces la Temperatura pasa a ser una incógnita y la rutina de solución RS2 es utilizada.

Ambas rutinas fueron implementadas en el software MATLAB. Una descripción teórica del método de Newton – Raphson, así como la forma de implementarlo en MATLAB puede ser encontrada en Yang et al. [56].

5.2.1. Rutina de Solución RS1

Este esquema de solución es utilizado en los trabajos de Zainal et al. [19] y Mountouris et al. [39]. En esta rutina el método de Newton = Raphson es utilizado para resolver el sistema de ecuaciones completo, es decir, las ecuaciones de conservación de la masa, la ecuación de conservación de la energía y las ecuaciones de equilibrio

termodinámico. La solución es obtenida asumiendo una Temperatura de gasificación (T_2), de forma que las incógnitas determinadas por esta rutina son:

- Moles de hidrógeno en los productos (n_{H_2}).
- Moles de monóxido de carbono en los productos (n_{CO}).
- Moles de dióxido de carbono en los productos (n_{CO_2}).
- Moles de metano en los productos (n_{CH_4}).
- Moles de vapor de agua en los productos (n_{H_2O}).
- Cantidad de moles de aire en los reactivos (v_{ar}).

Esta rutina de solución es fácilmente programable, sin embargo el hecho de que la cantidad de moles de aire en los reactivos no sea conocida es una desventaja. En la Figura 5.1 se presenta el esquema general de esta rutina de solución.

5.2.2. Rutina de Solución RS2

Esta rutina de solución ha sido utilizada en trabajos previamente publicados [38, 40, 41, 44]. En esta rutina de solución el método de Newton – Raphson es utilizado en dos pasos, la cantidad de aire (v_{ar}) en los reactivos es asumida al inicio del proceso de solución. En el primer paso es utilizada para resolver un subsistema de ecuaciones conformado por las ecuaciones de conservación de la masa y las ecuaciones de equilibrio termodinámico, para resolver este subsistema un valor de la temperatura de gasificación es asumido (T_{asum}). En el segundo paso la ecuación de conservación de la energía es resuelta utilizando los valores obtenidos en el primer paso para calcular la temperatura de gasificación (T_{cal}). Esta rutina en sí misma es un proceso iterativo donde la temperatura de gasificación es asumida en el primer paso y calculada en el segundo, cuando la diferencia entre ambos valores es mayor que 1 K, el promedio de ambas temperaturas, es decir la asumida y la calculada, es utilizada en la próxima iteración y el proceso completo se repite hasta que la diferencia entre ambas temperaturas sea menor o igual a 1 K. Las incógnitas determinadas por esta rutina son:

- Moles de hidrógeno en los productos (n_{H_2}).
- Moles de monóxido de carbono en los productos (n_{CO}).
- Moles de dióxido de carbono en los productos (n_{CO_2}).
- Moles de metano en los productos (n_{CH_4}).
- Moles de vapor de agua en los productos (n_{H_2O}).
- Temperatura de gasificación (T_2).

Esta rutina de solución es un poco más difícil de programar que la RS1, sin embargo el grado de complejidad no es una desventaja. En la Figura 5.2 se presenta el esquema general de esta rutina de solución.

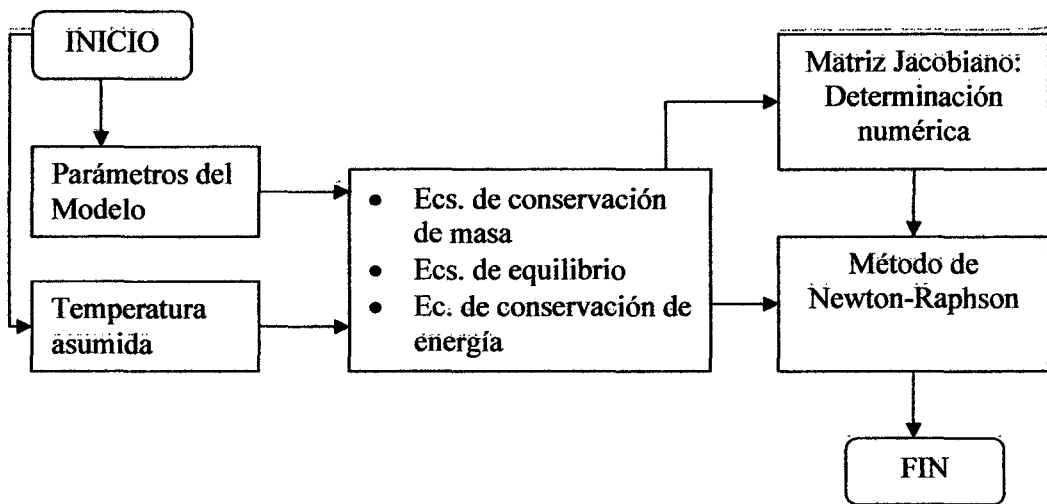


Figura 5.1. Esquema general de la rutina de solución RS1.

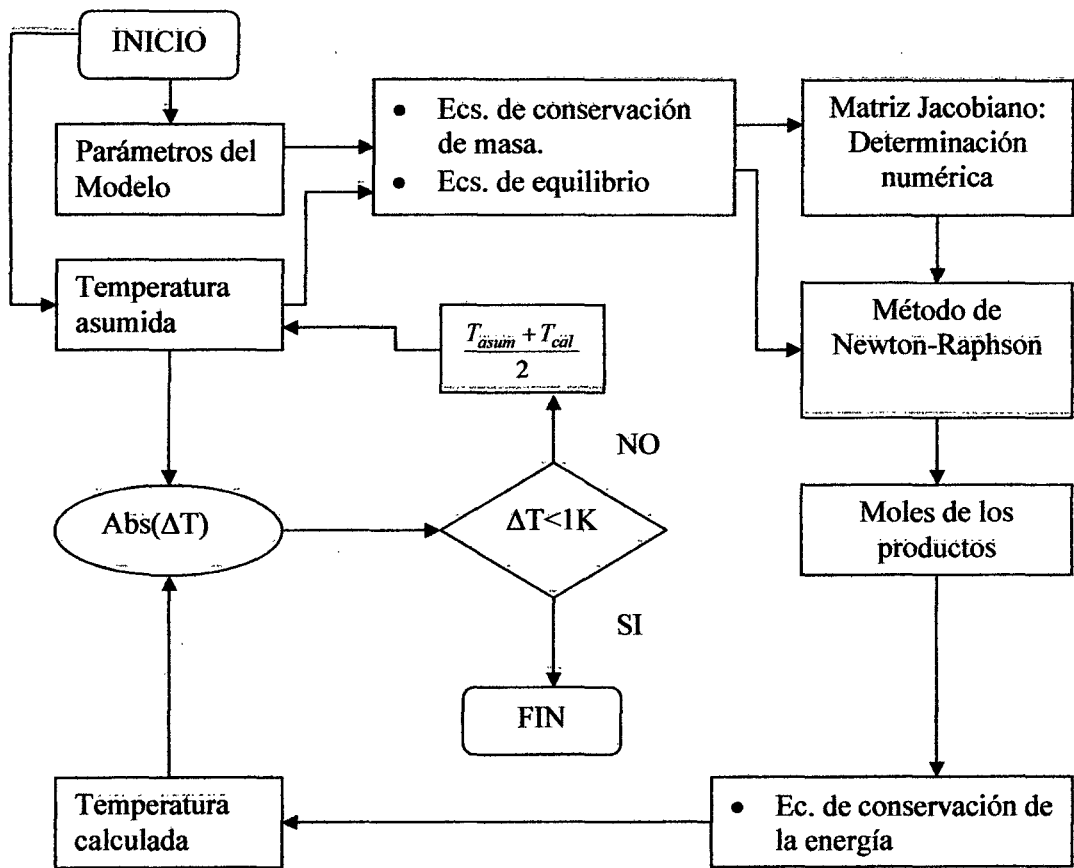


Figura 5.2. Esquema general de la rutina de solución RS2

**PARTE III: RESULTADOS, DISCUSIONES, CONCLUSIONES Y
RECOMENDACIONES**

6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1. Validación de los Modelos

En esta sección los cuatro modelos desarrollados en el presente trabajo son validados con resultados experimentales presentados por Jayah et al. [21]. Los modelos M1 – M4 también son comparados con otros modelos publicados en artículos científicos [38, 41, 45]. El parámetro de comparación entre los modelos así como con los datos experimentales es el error medio estándar, calculado como se presenta en la Ec. (6.1).

$$RMS = \left(\frac{\sum_{i=1}^N (\text{experimental}_i - \text{model}_i)^2}{N} \right)^{1/2} \quad 6.1$$

Los resultados obtenidos con los modelos para las condiciones experimentales descritas por Jayah et al. [21] son presentados en la Tabla 6.1. En la mencionada tabla puede observarse que los valores de la razón de equivalencia (*ER*) utilizados para simular la composición del gas de síntesis son 0.32 y 0.41 en el caso de los modelos M1 – M4, estos dos valores son considerados debido a que en el trabajo de Jarunthammachote y Dutta [41] el valor de *ER* utilizado fue 0.41, mientras que en las referencias [38, 45] el valor utilizado fue 0.33.

Como fue dicho anteriormente el contenido de N_2 es subestimado por los modelos de equilibrio, y por esta razón si el valor de *ER* asumido para la simulación es mayor que el valor de *ER* experimental la composición del gas de síntesis obtenida por el modelo de equilibrio será más próxima de la experimental, esta es la razón por la cual Jarunthammachote y Dutta [41] utilizaron para *ER* un valor de 0.41 mientras que el valor experimental fue de 0.32.

Por otro lado Barman et al. [38] asumieron una cantidad de *Tars*, en el gas de síntesis, igual al 4.5% en base másica. Su modelo fue modificado multiplicando la constante de equilibrio de la reacción de formación de metano por 3.5. La rutina de solución adoptada en el mencionado trabajo [38] es equivalente a resolver primero el subsistema de ecuaciones conformado por las Ecs. (4.5), (4.6), (4.28), (4.31) y (4.32).

Tabla 6.1. Comparación de los resultados obtenidos por los modelos M1 – M4 con datos experimentales presentador por Jayah et al. [21] y con otros modelos publicados en artículos científicos [38, 41, 45].

	Exp. [21]	M1	M1	M2	M2	M3	M3	M4	M4	[38]	[38] modificado	[41]	[45]	[43] modificado
H ₂ (%)	17.00	18.09	24.19	16.79	17.92	21.55	22.57	17.92	24.79	18.07	16.16	16.81	20.05	17.16
CO (%)	18.40	20.79	21.33	18.75	18.91	18.12	18.74	21.18	21.60	18.00	17.33	17.86	18.20	19.59
CO ₂ (%)	10.60	10.05	11.09	11.59	13.08	12.02	13.08	9.76	10.88	11.73	12.32	12.10	11.87	11.18
CH ₄ (%)	1.30	0.04	0.67	1.03	3.84	0.00	1.98	0.00	0.36	0.28	1.06	1.05	0.01	1.42
N ₂ (%)	52.70	51.03	42.71	51.85	46.25	48.30	43.62	51.14	42.37	52.15	53.13	52.18	49.88	50.64
LHV (MJ/Nm ³)	4.63	4.59	5.55	4.55	5.70	4.41	5.52	4.61	5.54	4.33	4.32	4.45	4.47	4.84
ER	0.32	0.41	0.32	0.41	0.32	0.41	0.32	0.41	0.32	0.33	0.33	0.41	0.33	0.32
RMS		1.52	5.67	0.62	3.33	2.96	4.90	1.64	5.98	0.89	1.01	0.76	2.03	1.10

Luego la Ec. (4.4) es resuelta y finalmente la temperatura es determinada utilizando la Ec. (4.9). No fue especificado si este proceso es iterativo, y tampoco se encuentra ninguna especificación referente al uso del contenido de *Tars* en la ecuación de conservación de la energía. El modelo M4 propuesto en el presente trabajo es similar al modelo desarrollado por Barman et al. [38] pero los resultados obtenidos son diferentes, por lo tanto puede ser concluido que el factor más importante en el modelo de Barman et al. [38] es la cantidad de *Tars* asumida:

En el caso de R. Karamarkovic y V. Karamarkovic [45] fue asumido que un 7.4% del combustible no era gasificado y formaba parte del carbono no convertido, así también las pérdidas de calor fueron asumidas como el 4.5% del LHV del combustible. Los autores también presentaron resultados para un modelo modificado en el cual las constantes de equilibrio de las reacciones agua-gas homogénea y de reformación de metano fueron multiplicadas por 0.63 y 420, respectivamente. En referencia al carbono no convertido, Jayah et al. [21] presentan valores de 55.6 kg/h de aire y 18.6 kg/h de combustible suministrados al gasificador, mientras en los productos se obtuvo 0.7 kg/h de carbono no convertido, en forma de *char*, tal cantidad representa el 7.4% del combustible suministrado. Esto significa que cuando las ecuaciones de conservación de masa son aplicadas la cantidad proporcional de N_2 es mayor que aquella que sería determinada por un modelo donde no se consideró una cantidad de carbono no convertido.

Cuando resultados experimentales se encuentran disponibles, es una buena práctica considerar la cantidad de carbono no convertido obtenido en los experimentos. Sin embargo en el presente trabajo el objetivo es predecir la composición del gas de síntesis cuando no existen datos experimentales para el combustible cuya gasificación se desea estudiar. Todos los modelos incluidos en el presente trabajo pueden ser modificados para incluir carbono no convertido en los productos, sin embargo este parámetro debería ser incluido utilizando la eficiencia de conversión de carbono, o modelando los residuos en forma de *char* como carbono puro en estado sólido, de otra forma los datos de las propiedades termodinámicas requeridas representarían una dificultad extra.

En la Tabla 6.2 se presenta la comparación de los modelos desarrollados en el presente trabajo con otros datos experimentales [14, 19, 22, 29] y otros modelos publicados en artículos científicos [19, 22, 25, 29, 39].

Tabla 6.2. Comparación de los modelos M1 – M4 con resultados experimentales [14, 19, 22, 29] y con otros modelos publicados en artículos científicos [19, 22, 25, 29, 39].

	Comparación con datos experimentales [22]								Comparación con datos experimentales [14]				
	Exp. [22]	M1	M2	M3	M4	Syngas [22]	Cycle-T [22]	[39]	Exp. [14]	M1	M2	M3	M4
H ₂ (%)	14.00	23.35	17.37	23.39	23.56	20.06	21.40	19.80	19.38	24.98	17.81	23.23	24.29
CO (%)	20.14	25.24	22.86	19.47	25.47	19.70	23.00	23.45	20.59	24.38	21.97	19.28	24.50
CO ₂ (%)	12.06	9.13	11.15	13.45	8.95	10.15	9.74	9.16	11.67	9.60	11.68	13.49	9.53
CH ₄ (%)	2.31	0.72	3.81	2.15	0.58	0.00	0.01	0.01	4.47	1.77	5.51	3.81	2.04
N ₂ (%)	50.79	41.56	44.80	41.53	41.45	50.10	45.31	47.57	43.89	39.28	43.03	40.19	39.64
LHV (MJ/Nm ³)	4.89	5.97	6.13	5.76	5.97	4.66	5.22	5.11	6.30	6.41	6.67	6.31	6.45
ER	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.32	0.32	0.34	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
RMS		6.48	3.40	5.94	6.63	3.05	4.55	3.71		3.96	1.11	2.61	3.69
	Comparación con datos experimentales [19]								Comparación con datos experimentales [29]				
	Exp. [19]	M1	M2	M3	M4	[19]	[39]	[25]	Exp. [29]	M1	M2	M3	M4
H ₂ (%)	15.23	24.30	17.92	23.31	25.04	21.06	18.44	23.39	17.50	23.17	17.35	24.13	24.04
CO (%)	23.04	20.34	17.93	19.27	20.63	19.61	17.46	20.80	21.30	25.06	22.67	20.04	24.08
CO ₂ (%)	16.42	12.85	14.92	13.70	12.61	12.01	13.13	12.31	13.30	10.27	12.37	13.98	10.96
CH ₄ (%)	1.58	0.66	3.86	1.33	0.29	0.64	0.00	0.75	3.10	0.61	3.62	1.47	0.50
N ₂ (%)	42.31	41.84	45.37	42.39	41.43	46.68	50.96	42.74	44.20	40.89	43.98	40.37	40.42
LHV (MJ/Nm ³)	5.12	5.43	5.58	5.43	5.41	4.98	4.20		5.69	5.89	6.04	5.66	5.82
ER		0.32	0.32	0.32	0.32					0.30	0.30	0.30	0.30
RMS		4.55	3.17	4.17	4.88	4.13	5.09	4.23		3.81	0.78	3.56	3.92

Del análisis de los resultados mostrados en las Tablas 6.1 y 6.2 puede ser observado que entre los cuatro modelos, desarrollados en el presente trabajo, el modelo M2 presenta los valores más bajos de RMS, dicho error está siempre debajo de 3.5.

Considerando que los modelos desarrollados en artículos científicos publicados por Zainal et al. [19] y Azzone et al. [25] fueron validados con valores de RMS mayores que 3.5 y considerando también que los modelos presentados por Altafini et al. [22] fueron validados con valores RMS de por lo menos 3.0, debido a la información presentada en las Tablas 6.1 y 6.2 puede ser concluido que para gasificación con aire el modelo M2 es el más exacto entre los cuatro modelos desarrollados y puede ser utilizado para realizar simulaciones referentes a el proceso de gasificación en gasificadores downdraft.

Finalmente en la Tabla 6.3 los modelos M1 – M4, desarrollados en el presente trabajo, son comparados con los datos experimentales para gasificación de Orimulsion, con oxígeno puro como agente de gasificación, presentados por Ashizawa et al. [53] y con los resultados obtenidos por el modelo de equilibrio de Vaezi et al. [42].

Tabla 6.3. Comparación de los resultados obtenidos por lo modelos M1 – M4 con datos experimentales de gasificación con oxígeno puro, presentados por Ashizawa et al. [53] y con el modelo desarrollado por Vaezi et al. [42].

	Exp. [53]	M1	M2	M3	M4	[42]
H ₂ (%)	44.70	43.78	45.71	39.38	43.87	44.86
CO (%)	43.90	50.98	45.72	34.49	51.86	44.92
CO ₂ (%)	9.84	4.77	8.09	19.34	4.08	10.04
CH ₄ (%)	0.09	0.29	0.30	6.59	0.00	0.01
Otros	0.43	0.18	0.18	0.20	0.18	0.17
LHV (MJ/Nm ³)	10.41	11.27	10.82	10.97	11.29	10.53
ER	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.4
P (MPa)	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90
RMS		3.92	1.22	7.07	4.41	0.49

El modelo M2 nuevamente mostró el menor valor del error RMS entre los cuatro modelos desarrollados en el presente trabajo, el valor del error RMS fue de 1.22 para el modelo M2 y de 0.49 para el modelo desarrollado por Vaezi et al. [42], sin embargo

dicho modelo fue desarrollado y ajustado para trabajar con gasificación con oxígeno como agente y con hidrocarburos pesados. Vaezi et al. [42] no validaron su modelo con datos de gasificación de otros combustibles o con otros agentes de gasificación.

6.2. Caso de Estudio: Gasificación de Madera y Glicerol

En esta sección el modelo M2 será utilizado para realizar simulaciones con el objetivo de determinar la composición del gas de síntesis que sería obtenido de la gasificación de una mezcla de trozos de madera y glicerol, en una proporción de 80% y 20%, respectivamente, en base de peso. El tipo de reactor considerado es un gasificador downdraft.

La gasificación de esta preparación, de trozos de madera y glicerol, fue llevada a la práctica por Wei et al. [14]. Es importante mencionar que el modelo M2 fue validado con los datos experimentales de Wei et al. [14] en la Tabla 6.2, presentando un valor del error RMS de 1.11. Los análisis elemental y aproximado de esta preparación madera-glicerol al 80-20% fueron presentados en la Tabla 3.1.

En el trabajo de Leoneti et al. [57] se especifica que una de las posibles aplicaciones para el glicerol, como un sub-producto del proceso de producción del biodiesel, es la cogasificación, y esta es la motivación del caso de estudio presentado en esta sección.

Los parámetros cuya influencia es estudiada en el presente trabajo, son los siguientes:

- La razón de equivalencia (ER)
- El contenido de humedad (MC)
- Porcentaje de oxígeno en el agente de gasificación, determinado por el valor de λ .

Las respuestas obtenidas del modelo son la composición del gas de síntesis y su poder calorífico inferior (LHV). Para que sea posible la presentación de los resultados obtenidos en función de ER y MC se utilizaron gráficos en forma de superficies de contorno. Los resultados obtenidos son presentados en las Figuras 6.1 – 6.3.

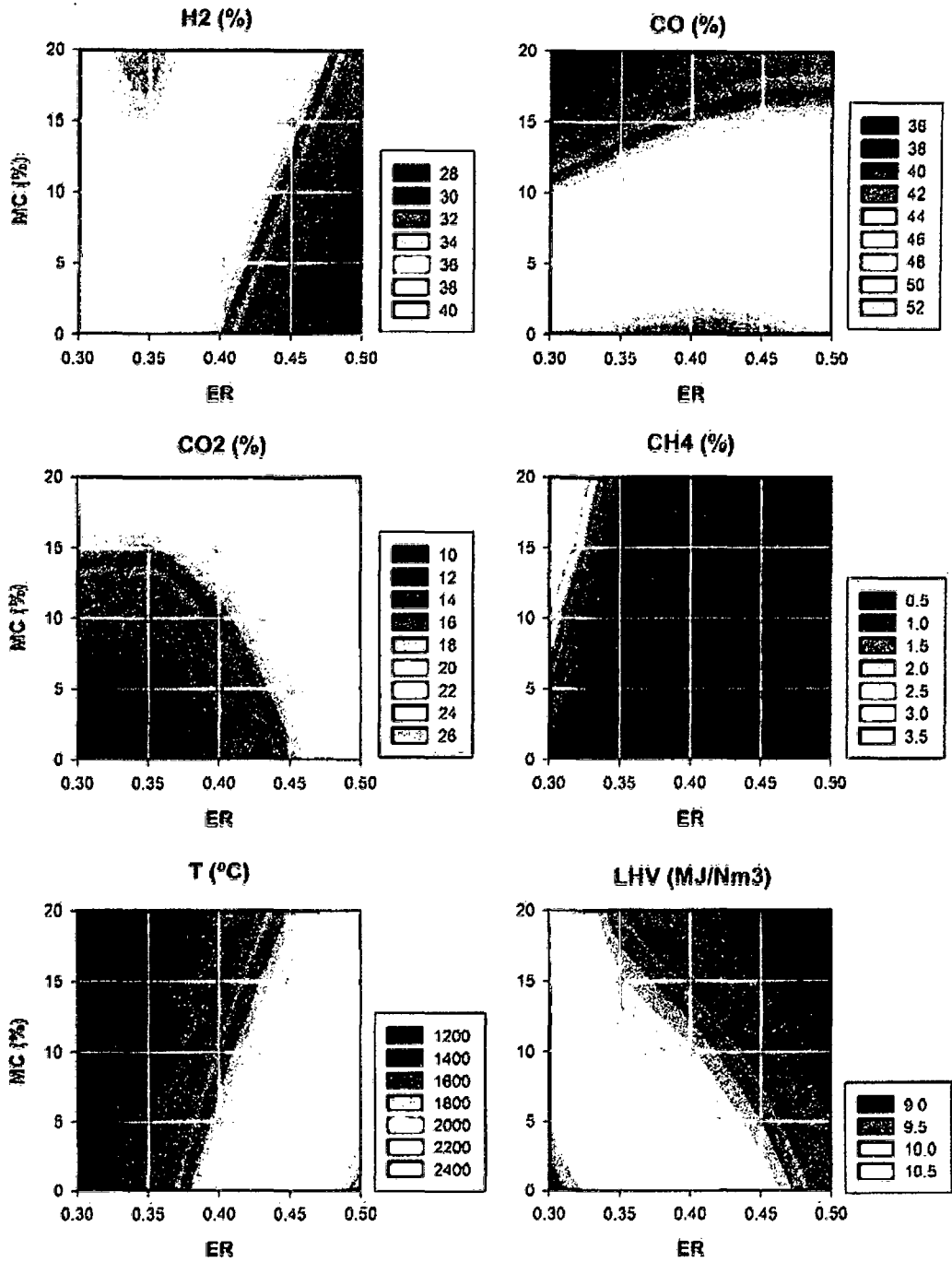


Figura 6.1. Gasificación en reactor downdraft de una mezcla de madera y glicerol al 80% y 20% en peso respectivamente, utilizando oxígeno puro como agente de gasificación. Resultados de la composición del gas de síntesis y del poder calorífico.

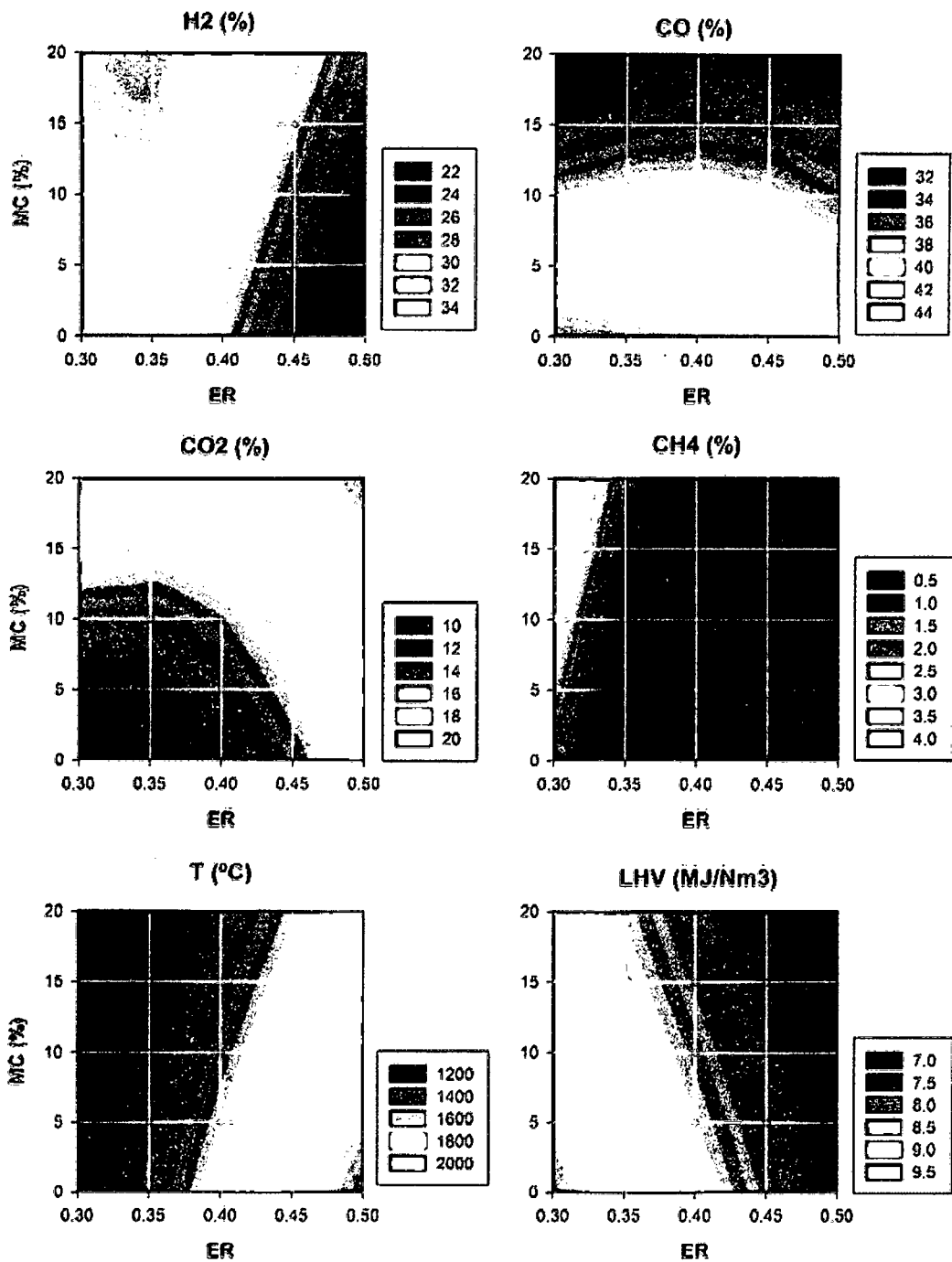


Figura 6.2. Gasificación en reactor downdraft de una mezcla de madera y glicerol al 80% y 20% en peso respectivamente, utilizando una mezcla de 60% de oxígeno y 40% de nitrógeno como agente de gasificación. Resultados de la composición del gas de síntesis y del poder calorífico.

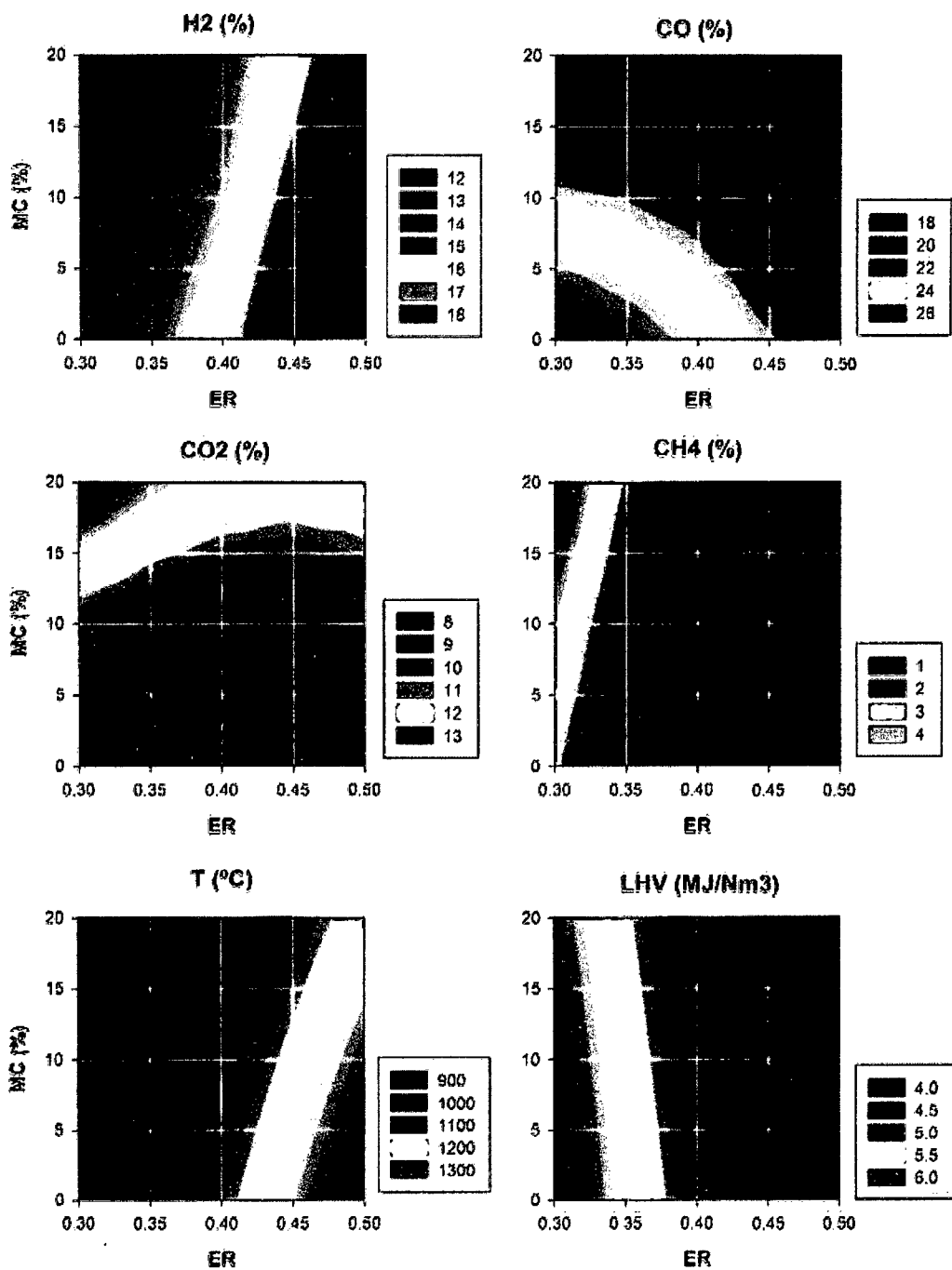


Figura 6.3. Gasificación en reactor downdraft de una mezcla de madera y glicerol al 80% y 20% en peso respectivamente, utilizando una mezcla de 21% de oxígeno y 79% de nitrógeno como agente de gasificación. Resultados de la composición del gas de síntesis y del poder calorífico.

Los resultados muestran que el máximo valor de LHV (11 MJ/Nm^3) es obtenido para la gasificación con oxígeno puro como agente, contenido de humedad de 0% y razón de equivalencia de 0.3.

Cuando el nitrógeno es adicionado al agente de gasificación, desde 0% hasta 79%, el LHV del gas de síntesis disminuye, desde el valor máximo, antes mencionado, hasta un valor de 6.35 MJ/Nm^3 para el caso de 0% de humedad y de razón de equivalencia de 0.3.

El incremento del contenido de humedad desde 0% hasta 20% incrementa el contenido de hidrogeno en el gas de síntesis, sin embargo el contenido de dióxido de carbono también aumenta, mientras el contenido de monóxido de carbono disminuye. El efecto neto, producido por el incremento de MC, es la disminución del poder calorífico del gas de síntesis. Este comportamiento puede ser explicado por la reacción agua-gas homogénea la cual completa la combustión de parte del monóxido de carbono produciendo hidrógeno y dióxido de carbono.

El incremento de la razón de equivalencia, desde 0.3 hasta 0.5, ocasiona la disminución del contenido de hidrógeno en el gas de síntesis, así también la disminución del monóxido de carbono y el incremento del dióxido de carbono. El efecto neto, que ocasiona el incremento de la razón de equivalencia, es la disminución del poder calorífico del gas de síntesis.

La hipótesis propuesta en el presente estudio queda confirmada, pues como puede observarse en el caso de estudio considerado, el poder calorífico del gas de síntesis aumenta con la disminución del contenido de humedad en la biomasa y con el incremento del porcentaje de oxígeno en el agente de la gasificación.

Cuando se desea determinar los parámetros del proceso de gasificación, para una posible aplicación práctica, es necesario llevar en cuenta aspectos energéticos y económicos.

El caso de gasificación con aire atmosférico como agente puede ser tomado como ejemplo. En tal caso para obtener un gas de síntesis con un poder calorífico aceptable, es necesario no exceder una cantidad de humedad del 20% y tampoco una razón de equivalencia de 0.4. Cuando tales condiciones son satisfechas, el gas de síntesis obtenido tendrá un poder calorífico entre 6.35 y 4.65 MJ/Nm^3 . Si el gas de síntesis tiene un LHV dentro de tal intervalo podría ser utilizado para la producción de vapor, para producción de energía eléctrica en micro turbinas de gas y en motores de combustión interna, entre otros.

En el caso de gasificación con oxígeno puro el contenido de humedad y la razón de equivalencia tampoco deben exceder los valores de 20% y 0.4, respectivamente. Aunque el gas de síntesis aún tendría un poder calorífico aceptable para las aplicaciones mencionadas antes, operar el gasificador con tales condiciones representaría un bajo aprovechamiento de un agente de gasificación cuyo costo de obtención, en términos energéticos y económicos, es alto. Siempre que se cumpla la anterior restricción, será posible utilizar el gas de síntesis obtenido para células combustibles, sustitución de gas natural y producción de hidrógeno, entre otros.

Es importante hacer hincapié en que Wei et al. [14] reportaron la presencia de una pasta que se acumuló en la rejilla del gasificador, cuando este operó a temperaturas mayores a 900 °C en la zona de reducción. Por lo tanto debe llevarse en cuenta que es posible que suceda aglomeración en la rejilla para el caso estudiado. Cuando los trozos de madera fueron gasificados sin presencia de glicerol el problema antes mencionado no tuvo lugar durante la operación del gasificador. Sin embargo, los autores también reportaron que el mencionado problema fue resuelto limpiando la rejilla periódicamente, y también propusieron aplicar una modificación al diseño del gasificador de forma que la rejilla pueda ser limpiada constantemente.

Skoulou y Zabaniotou [58] realizaron experimentos gasificando una mezcla de glicerol y semillas de oliva en un gasificador de lecho fijo. Los porcentajes de glicerol en peso estudiados fueron 23%, 32% y 49%. La razón de equivalencia estuvo en el intervalo de 0.2 a 0.4 y la temperatura de gasificación estuvo entre 750°C a 850°C. Fue reportado un incremento en la producción de gas de síntesis desde 0.4 Nm³/kg hasta 1.2 Nm³/kg para la mezcla con 49% de glicerol. También fue reportada la disminución de la producción de *Tars* para la temperatura de 850 °C y la razón de equivalencia de 0.4.

Yoon et al. [59] realizaron experimentos para estudiar la gasificación de glicerol puro, en estado líquido, en un gasificador de flujo de arrastre de escala de laboratorio. Aire atmosférico y oxígeno puro fueron utilizados como agentes de gasificación. Para la gasificación a presión atmosférica la temperatura registrada estuvo en el intervalo de 950°C hasta 1050°C para la gasificación con aire, y en el intervalo de 1200°C hasta 1500°C para la gasificación con oxígeno.

Sricharoenchaikul y Atong [60] también realizaron experimentos gasificando mezclas de glicerol y biomasa, utilizando relaciones en peso de biomasa a glicerol de 100% a 0%, 85% a 15% y 70% a 30%. La gasificación tuvo lugar en un reactor tubular con temperaturas controladas de 700 °C y 900 °C. Fue determinado que para estas

temperaturas cuando el glicerol fue adicionado a la biomasa; los contenidos de monóxido de carbono, hidrógeno y metano se incrementaron significativamente.

Por lo antes expuesto es evidente que las mezclas de biomasa y glicerol son de interés para el área de gasificación, sin embargo es también evidente que aún existen problemas técnicos que necesitan ser resueltos. Por ejemplo el punto de fusión de las cenizas parece ser menor para las mezclas de biomasa y glicerol que para la biomasa pura, por lo tanto es necesario tomar extremo cuidado en el diseño del gasificador. Una forma de reducir las probabilidades de fusión de las cenizas es la utilización de gasificadores presurizados; otra opción es la reducción de la temperatura utilizando una mezcla de aire – vapor o, oxígeno – vapor como agentes de la gasificación. También es necesario considerar diferentes procesos de gasificación para temperaturas altas. Higman y Van der Burgt [3] presentan una discusión completa acerca de las tecnologías de gasificación disponibles y de sus respectivos problemas técnicos.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1. Conclusiones

El desempeño de los gasificadores downdraft fue evaluado aplicando la condición de equilibrio termodinámico, variando el contenido de humedad en la biomasa y el contenido de oxígeno en el medio de gasificación.

Fueron desarrollados cuatro modelos basados en la condición de equilibrio termodinámico, el modelo M1 fue un modelo de equilibrio, mientras los modelos M2 y M4 fueron modelos de cuasi – equilibrio, por otro lado el modelo M3 se basó en correlaciones para completar el sistema de ecuaciones.

Los cuatro modelos desarrollados fueron validados con datos experimentales disponibles en artículos de investigación publicados. De entre los cuatro modelos, el modelo M2 mostró ser más exacto, como quedó demostrado por un valor del error RMS siempre menor a 3.5. Los modelos M1, M3 y M4 son también modelos relativamente exactos, sin embargo el modelo M2 presentó mejores resultados.

Los resultados obtenidos por los modelos M1 – M4 fueron también comparados con los resultados obtenidos con otros modelos de equilibrio, publicados en artículos científicos, y en particular el modelo M2 mostró ser más exacto, y cuando no, más versátil, que muchos de los mencionados modelos publicados en artículos científicos.

Fueron realizadas simulaciones para determinar la composición del gas de síntesis oriundo de gasificadores downdraft, considerando como caso de estudio la gasificación de una preparación de trozos de madera y glicerol en una proporción en peso de 80% y 20%, respectivamente. Se estudió la influencia de los siguientes parámetros: (a) Contenido de humedad en la biomasa; (b) Razón de equivalencia; (c) Porcentaje de oxígeno en el agente de gasificación.

La hipótesis planteada en el presente trabajo de investigación fue confirmada por el estudio del caso de la gasificación de trozos de madera y glicerol en una proporción de 80% y 20% en peso, respectivamente.

Fue demostrada la metodología mediante la cual es posible estudiar el proceso de gasificación aplicando la condición de equilibrio termodinámico. Esta metodología fue particularmente aplicada a los gasificadores downdraft que constituyen el sujeto de estudio del presente trabajo de investigación.

En el proceso de desarrollo de los modelos fue mostrada la forma de caracterización del combustible, en particular de la biomasa, sin embargo el método de caracterización mostrado es general y puede aplicarse a cualquier tipo de combustible.

En el desarrollo del modelo M2 fue propuesta una modificación a las constantes de equilibrio termodinámico de las reacciones agua – gas homogénea y de formación de metano. Si bien es cierto que existen intentos previos, realizados por otros investigadores, de implementar este tipo de modificación en sus modelos de equilibrio; la forma funcional propuesta en el presente estudio, obtenida por la comparación con datos experimentales, es original y no ha sido presentada en ningún otro trabajo de investigación de autoría diferente. Cabe también resaltar que dichas modificaciones son válidas para la gasificación en gasificadores downdraft.

7.2. Recomendaciones

Es importante considerar que el modelo M2 utilizado en el presente estudio genera mejores resultados para la gasificación en gasificadores downdraft, y aunque podría ser utilizado para otro tipo de reactores, se recomienda para tales casos comparar los resultados obtenidos con el modelo M2 con resultados experimentales referentes al tipo de reactor que se quiera estudiar y verificar si el modelo M2 es válido o no.

El proceso de obtención de las modificaciones, aplicadas al modelo M2, fue descrito y por tanto puede ser reproducido si se cuenta con datos experimentales de otros tipos de reactores, como por ejemplo gasificadores de lecho fluidizado o burbujeante, entre otros.

ANEXO A: CONSTANTES PARA LOS POLÍNOMIOS AJUSTADOS

Tabla A.1. Constantes utilizadas en los polinomios de sexto grado para determinar las entalpías sensibles.

$$\Delta \bar{h}_T^0 = \sum_{i=1}^7 b_i T^{i-1}$$

Esp.	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7
C(s)	-1.205470772023550E+00	-1.292690045374910E-03	2.139037076953620E-05	-9.155340220754620E-09	2.162458318735680E-12	-2.593326952485710E-16	1.23683192010E-20
CH4	-8.802782306214790E+00	1.749647325323170E-02	3.669908837711230E-05	-7.325483529670160E-09	5.124366138837850E-13	3.253585315105500E-17	-4.63973264200E-21
CO	-8.465469258488160E+00	2.702815796055800E-02	3.581187915990820E-06	-2.494076245442710E-10	-1.315787971463020E-13	3.123218069133600E-17	-2.01450250100E-21
CO2	-9.384504461835600E+00	2.485730479656920E-02	2.597349969324370E-05	-1.012782388596510E-08	2.232927245746560E-12	-2.557612252874320E-16	1.18233048680E-20
H2	-8.465108906588280E+00	2.870112342748140E-02	-7.928975662707670E-07	1.625514807392790E-09	-4.741466474747990E-13	6.163860836753300E-17	-3.06060490100E-21
H2O	-9.680648292705880E+00	3.095704222960190E-02	3.409403538157110E-06	2.235893006331810E-09	-9.395757178303010E-13	1.391796767438430E-16	-7.37639043900E-21
N2	-8.479145688237620E+00	2.732241193325540E-02	2.703396287717650E-06	2.307851431661290E-10	-2.532035814749800E-13	4.601745808697200E-17	-2.71193305000E-21
NO2	-9.965561246033750E+00	2.745025170179360E-02	2.164737192345000E-05	-8.434493455229670E-09	1.823521548621350E-12	-2.042959415594910E-16	9.23457335200E-21
O2	-8.519281319691800E+00	2.660009064561560E-02	6.320114242619470E-06	-2.062457225403960E-09	4.529371956325230E-13	-5.358178005963100E-17	2.58815343500E-21
SO2	-1.057933917077030E+01	2.968232487819480E-02	2.280977888702300E-05	-9.560915384052020E-09	2.209180954261820E-12	-2.606863326872370E-16	1.22807639750E-20
SiO2	-3.130088782069850E+00	-2.261958081844850E-02	1.383237467139390E-04	-1.075190994416010E-07	4.619804968490300E-11	-1.025533816310310E-14	9.17715762838E-19

Tabla A.2. Constantes utilizadas en los polinomios de sexto grado para determinar las energías libres de Gibbs.

$$\bar{g}_T^0 = \sum_{i=1}^7 a_i T^{i-1}$$

Composto	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7
CH ₄	-6.925934805523140E+01	4.776802258948010E-02	6.477846831920430E-05	-3.149333492689230E-08	7.885690005230360E-12	-9.809180182498850E-16	4.800943835200000E-20
CO	-1.123681597403480E+02	-8.176707887014350E-02	-1.190603407152930E-05	8.138886470158980E-09	-2.289807265536300E-12	3.057046518104890E-16	-1.569383701800000E-20
CO ₂	-3.931896244074450E+02	-4.672999707963750E-03	2.711148219702860E-06	-9.182634722049170E-10	2.136339203362600E-13	-2.460201668699700E-17	1.120210925000000E-21
H ₂ O	-2.399906872726280E+02	3.248485003587120E-02	2.290306462049420E-05	-1.048400685569380E-08	2.565314567086170E-12	-3.160082851200340E-16	1.540555001100000E-20

Referencias Bibliográficas

- [1] Rezaiyan J, Cheremisinoff N. Gasification Technologies: A premier for engineers and scientists. New York: Taylor & Francis; 2005.
- [2] De Souza-Santos ML. Solid Fuels Combustion and Gasification. 2nd ed. USA: CRC Press; 2010.
- [3] Higman C, Van der Burgt M. Gasification. 2nd ed. New York : Elsevier; 2008.
- [4] Basu P. Biomass Gasification and Pyrolysis. New York: Elsevier; 2010.
- [5] Reed T, Das A. Handbook of Biomass Downdraft Gasifier Engine Systems. Colorado: Biomass Energy Foundation Press; 1988.
- [6] Lieuwen et al
- [7] Delattin F, di Lorenzo G, Rizzo S, Bram S, de Ruyck J. Combustion of syngas in a pressurized microturbine-like combustor: experimental results. Applied Energy 2010; 87: 1441 – 1452.
- [8] Shah A, Radhakrishnan S, Filip To SD, Columbus EP. Performance and emissions of a spark-ignited engine driven generator on biomass based gas. Bioresource Technology 2010; 101: 4556 - 4661.
- [9] Chacartegui R, Torres M, Sanchez D, Jimenez F, Muños A, Sanchez T. Analysis of main gaseous emissions of heavy duty gas turbines burning several syngas fuels. Fuel Processing Technology 2011; 92: 213 – 220.
- [10] Fagbenle RL, Oguaka AB, Olakoyejo OT. A thermodynamic analysis of a biogas-fired integrated gasification steam infected gas turbine (BIG/STIG) plant. Applied Thermal Engineering 2007; 27: 2220 – 2225.
- [11] Coronado C. Technical – Economical Analysis of a 100 kg/hr biomass gasifier for conditioning in a internal combustion engine. Master Degree Thesis in Mechanical Engineering. São Paulo State University; 2007. (In Portuguese)
- [12] Dogru M, Howarth CR, Akay G, Keskinler B, Malik AA. Gasification of hazelnuts shells in a downdraft gasifier. Energy 2002a; 27: 415 - 427.
- [13] Wander PR, Altafini CR, Barreto RM. Assessment of small sawdust gasification unit. Biomass & Bioenergy 2004; 27: 467 - 476.
- [14] Wei L, Pordesimo LO, Haryanto A, Wooten J, Co-gasification of hardwood chips and crude glycerol in a pilot scale downdraft gasifier. Bioresource Technology 2011; 102: 6266-6272.

- [15] Erlich C, Fransson TH. Downdraft gasification of pellets made of wood, palm oil residues respective bagasse: Experimental study. *Applied Energy* 2011; 88: 899 - 908.
- [16] Gai C, Dong Y. Experimental study on non-woody biomass gasification in a downdraft gasifier. *Hydrogen Energy* 2012; 37: 4935 - 4944.
- [17] Dogru M, Midilli A, Howarth CR. Gasification of sewage sludge using a throated downdraft gasifier and uncertainty analysis. *Fuel Processing Technology* 2002b; 75: 55 - 82.
- [18] Pratik NS, Babu BV. Experimental studies on producer gas generation from wood waste in a downdraft biomass gasifier. *Bioresource Technology* 2009; 100: 3127 - 3133.
- [19] Zainal ZA, Ali R, Lean CH, Seetharamu KN. Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials. *Energy Conversion & Management* 2001; 42: 1499 - 1515.
- [20] Olgun H, Ozdogan S, Yinesor G. Results with a bench scale downdraft biomass gasifier for agricultural residues. *Biomass and Bioenergy* 2011; 35: 572-580.
- [21] Jayah TH, Aye L, Fuller RJ, Stewart DF. Computer simulation of a downdraft wood gasifier for tea drying. *Biomass & Bioenergy* 2003; 25 :459 - 469.
- [22] Altafini CR, Wander PR, Barreto RM. Prediction of the working parameters of a wood waste gasifier through and equilibrium model. *Energy Conversion & Management* 2003; 44: 2763 - 2777.
- [23] Schuster G, Löffler G, Weigl K, Hofbauer H. Biomass steam gasification - an extensive parametric modeling study. *Bioresource Technology* 2001; 77: 71 - 79.
- [24] Sharma AK. Experimental study on 75 kWth downdraft (biomass) gasifier system. *Renewable Energy* 2009; 34: 1726 - 1733.
- [25] Azzone E, Morini M, Pinelli M. Development of an equilibrium model for the simulation of thermochemical gasification and application to agricultural residues. *Renewable Energy* 2012; 46: 248 - 254.
- [26] Channiwala SA, Parikh PP. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel* 2002; 81: 1051 - 1063.
- [27] Chase MW Jr, Davies CA, Downey JR, Frurip DJ, McDonald RA, Syverud AN. *JANAF Thermochemical Tables*. 3rd ed. USA: NIST; 1985.
- [28] Elder T, Groom LH. Pilot-scale gasification of woody biomass. *Biomass & Bioenergy* 2011; 35: 3522 - 3528.

- [29] Simone M, Barontini F, Nicoletta C, Tognotti L. Gasification of pelletized biomass in a pilot scale downdraft gasifier. *Bioresource Technology* 2012; 116: 403 - 412.
- [30] Jaoruek K, Jarungthammachote S. Gratuito MKB, Wongsuwan H, Homhual S, Experimental study of wood downdraft gasification for an improved producer gas quality through an innovative two-stage air and premixed air/gas supply approach. *Bioresource Technology* 2011; 102: 4834-4840.
- [31] Martínez JD, Silva E, Viera R, Lesme R. Experimental study on biomass gasification in a double air stage downdraft reactor. *Biomass & Bioenergy* 2011; 35: 3465 - 3480.
- [32] Zhongqing Ma, Zhang Y, Zhang Q, Qu Y, Zhou J, Qin H. Design and experimental investigation of a 190 kWe biomass fixed bed gasification and polygeneration pilot plant using a double air stage downdraft approach. *Energy* 2012; 46: 140 - 147.
- [33] Raman P, Ram NK, Gupta R. A dual fired downdraft gasifier system to produce cleaner gas for power generation: Design, development and performance analysis. *Energy* 2013; 54: 302 - 314.
- [34] Bui T, Loof R, Bhattacharya SC. Multi-stage reactor for thermal gasification of wood. *Energy* 1994; 19: 397 - 404.
- [35] Patil K, Bhoi P, Huhnke R, Bellmer D. Biomass downdraft gasifier with internal cyclonic combustion chamber: Design, construction, and experimental results. *Bioresource Technology* 2011; 102: 6286-6290.
- [36] Luo S, Zhou Y, Yi C. Syngas production by catalytic steam gasification of municipal solid waste in fixed-bed reactor. *Energy* 2012; 44: 391 - 395.
- [37] Ratnadhariya JK, Channiwala SA. Experimental studies on molar distribution of CO/CO₂ and CO/H₂ along the length of downdraft wood gasifier. *Energy Conversion and Management* 2010; 51: 452 - 458.
- [38] Barman NS, Ghosh S, Sudipta De. Gasification of biomass in a fixed bed downdraft gasifier - A realistic model including tar. *Bioresource Technology* 2012; 107: 505 - 511.
- [39] Mountouris A, Voutsas E, Tassios D. Solid waste plasma gasification: Equilibrium model development and exergy analysis. *Energy Conversion & Management* 2006; 47: 1723 - 1737.
- [40] Melgar A, Pérez JF, Laget H, Horillo A. Thermochemical equilibrium modeling of a gasifying process. *Energy Conversion & Management* 2007; 48: 59 - 67.

- [41] Jarungthammachote S, Dutta A. Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier. *Energy* 2007; 32: 1660 - 1669.
- [42] Vaezi M, Passandideh-Fard M, Moghiman M, Charmchi M. Gasification of heavy fuel oils: A thermochemical equilibrium approach. *Fuel* 2011; 90: 878 - 885.
- [43] Antonopoulos I-S, Karagiannidis A, Gkouletsos A, Perkoulidis G. Modelling of a downdraft gasifier fed by agricultural residues. *Waste Management* 2012; 32: 710 - 718.
- [44] Vera D, Jurado F, Carpio J. Study of a downdraft gasifier and externally fired gas turbine for olive industry wastes. *Fuel Processing Technology* 2011; 92: 1970 - 1979.
- [45] Karamarkovic R, Karamarkovic V. Energy and exergy analysis of biomass gasification at different temperatures, *Energy* 2010; 35: 537 - 549.
- [46] Sonntag RE, Borgnakke C, Van Wylen GJ. *Fundamentals of thermodynamics*. 6th ed. USA: John Wiley & Sons; 2003.
- [47] Zucchi G. *Termodinâmica Aplicada*. Trujillo: UNT = UDEP = UNS; 2004
- [48] Turns SR. *An Introduction to Combustion*. 2nd ed. New York: McGraw Hill; 2000.
- [49] Glassman I, Yetter RA. *Combustion*. 4th ed. New York: Elsevier; 2008.
- [50] Carvalho JA, McQuay MQ. *Principles of Applied Combustion (in Portuguese: Princípios de Combustão Aplicada)*. Editora da UFSC, Florianópolis, Brasil, 2007.
- [51] Pedroso DT, Ariello RC, Conti L, Mascia S. Biomass gasification on a new really tar free downdraft gasifier. *Exact Sciences Journal UNITAU* 2005; 11: 59 - 62.
- [52] Bottino A, Comite A, Capannelli G, Di Felise R, Pinacci P. Steam reforming of methane in equilibrium membrane reactors for integration in power cycles. *Catalysis Today* 2006; 118: 214 - 222.
- [53] Ashizawa M, Hara S, Kidoguchi K, Inumaru J. Gasification Characteristics of extra-heavy fuel oil in a research-scale gasifier. *Energy*; 2005; 30: 2194 – 2205.
- [54] Beers KJ. *Numerical Methods for Chemical Engineering*. New York: Cambridge University Press; 2007.
- [55] Chapra SC. *Applied Numerical Methods*. 3rd ed. New York: McGraw Hill; 2012.
- [56] Yang WY, Cao W, Chung T, Morris J. *Applied Numerical Methods using MATLAB*. New Jersey: Wiley - Interscience; 2005.
- [57] Leoneti AB, Aragão-Leoneti B, Valle S, Borges W. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. *Renewable Energy* 2012; 45: 138 – 145.

- [58] Skoulou V, Zabaniotou A. Co-gasification of crude glycerol with lignocellulosic biomass for enhanced syngas production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2013; 99: 110 – 116.
- [59] Yoon SJ, Choi Y, Son Y, Lee S, Lee J. Gasification of biodiesel by-product with air or oxygen to make syngas. *Bioresource Technology* 2010; 101: 1227 – 1232.
- [60] Sricharoenchaikul V, Atong D. Fuel gas generation from Thermochemical conversion of crude glycerol mixed with biomass wastes. *Energy Procedia* 2012; 14: 1286 – 1291.